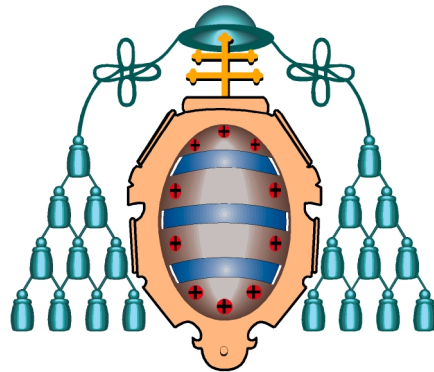


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE EXPLOTACIÓN Y PROSPECCIÓN DE MINAS



TESIS DOCTORAL

**MERCURIO ATMOSFÉRICO EN EL DISTRITO MINERO DE
ALMADÉN. COMPARACIÓN CON OTRAS ÁREAS.**

Autor:

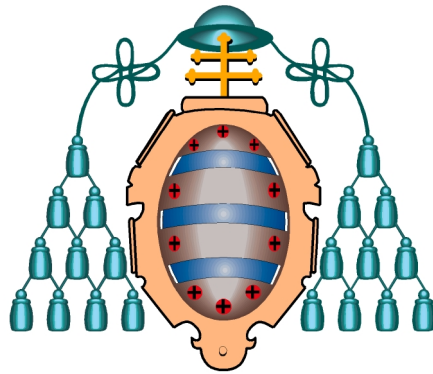
Alba Martínez Coronado

Directores:

Jorge L. Loredó Pérez

Pablo L. Higuera Higuera

Oviedo, Diciembre 2012



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Explotación y Prospección de Minas (UNIOVI)

Jorge Loredo Pérez, Catedrático de Prospección e Investigación Minera del Departamento de Explotación y Prospección de Minas de la Universidad de Oviedo y Pablo León Higuera Higuera, Catedrático de Prospección e Investigación Minera del Departamento de Ingeniería Geológica y Minera de la Universidad de Castilla-La Mancha,

CERTIFICAN: Que los estudios descritos en la presente memoria bajo el título, “Mercurio atmosférico en el Distrito Minero de Almadén. Comparación con otras áreas” que presenta la Licenciada en Ciencias Geológicas Alba Martínez Coronado para optar al Grado de Doctor en Ingeniería de Minas, fueron realizados bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firman la siguiente certificación en Oviedo, 27 de noviembre de 2012.

Jorge L. Loredo Pérez

UNIOVI

Pablo L. Higuera Higuera

UCLM

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer muy sinceramente su ayuda a todas las personas que han colaborado en el trabajo de esta Tesis y sin los cuales hubiera sido imposible su realización: a mis tutores, Jorge L. Loredo Pérez y Pablo L. Higuera por su apoyo a lo largo de estos tres años.

A todos mis compañeros en el Laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados (EUPA) que han colaborado en este trabajo: José María Esbrí, Miguel Ángel López, Willian Llanos y Eva M^a García.

A Roberto Oyarzun por haberme enseñado y apoyado desde que estudiaba en la facultad y durante toda la realización de esta tesis.

A las instituciones con sus fondos han hecho posible este trabajo mediante el proyecto *“Dinámica del sistema suelo-atmósfera para el vapor de mercurio. Bases para la resolución de los problemas implicados en la misma”* (Orgánica 011501113).

A mis padres, Otilia y José Luis por estar siempre cuando los necesito y no fallarme nunca.

A mi marido que ha puesto tanta o más ganas que yo en que acabara este trabajo.

A mi gata, Moko, que ha observado muy interesada desde mi hombro como escribía esta Tesis

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	19
1.1. Mercurio: ese notable metal líquido	21
1.2. Historia del Mercurio	22
1.3. Geoquímica, peligros y fuentes del mercurio	24
1.4. Especiación de mercurio	29
1.4.1. Mercurio en la atmosfera.....	31
1.4.2. Mercurio en los suelos.....	33
1.4.3. Mercurio en las aguas naturales.....	34
1.5. El mercurio en Almadén	37
1.5.1. Marco geológico y yacimientos del Distrito Minero de Almadén.....	39
1.5.2. La mina de Las Cuevas	42
1.5.3. El Cerco de Almadenejos.....	43
1.5.1.1. Yacimientos en Almadenejos: La Nueva y La Vieja Concepción.....	45
1.6. Puertollano (Ciudad Real)	47
1.7. Monte Amiata (Italia)	50
1.8. Objetivos	53
2. Materiales y métodos	55
2.1. Antecedentes generales: atmósfera y suelos	57
2.2. Tekran	57
2.2.1. El analizador de mercurio vapor modelo 2537B	57
2.2.1.1. Características técnicas	59
2.2.1.2. Modo de empleo	59
2.2.2. Modelo 1130: unidad de especiación	60
2.2.2.1. Principios de la operación.....	61
2.2.2.2. Modo de empleo.....	62
2.2.3. Unidad 2505: calibración de mercurio vapor.....	64
2.2.4. Unidad 1100: generación de aire cero	65
2.2.4.1. Principios de la aplicación.....	65
2.3. Trabajos atmosféricos complementarios: analizando ozono	65
2.3.1. Especificaciones técnicas.....	67
2.4. Captador de alto volumen CAV-A/mb	69
2.4.1. Localización, parámetros de operación y metodología.....	70
2.5. AMA 254 Mercury Analyzer	72
2.6. Lumex RA-915+	74
2.7. Geoquímica de suelos	76
2.7.1. Toma de muestras (Cerco de Almadenejos).....	78
2.7.2. Preparación de muestras.....	80
2.7.2.1. Contenidos en mercurio.....	81
2.7.2.2. Conductividad eléctrica y pH	82
2.7.2.3. Materia orgánica.....	82
2.7.2.4. Otros metales	83
2.7.3. Análisis de plantas	84
2.8. Análisis de mercurio en aire	84
2.9. Control meteorológico	85
2.10. Tratamiento gráfico y estadístico de la información	86

2.11. Monitorización atmosférica de mercurio en Puertollano y Monte Amiata (Italia)	89
3. Resultados y discusión	91
3.1. El distrito minero de Almadén	93
3.1.1. Estudio regional: marzo y junio del 2002.....	96
3.1.2. Estudio regional: abril 2011.....	102
3.1.3. Almadén: efectos de las obras de restauración de la escombrera	103
3.1.4. Partículas en suspensión.	104
3.1.5. Mediciones con el Tekran en Almadén.....	114
3.2. La zona de Las Cuevas: modelos de emisión de mercurio y datos del equipo Tekran	119
3.3. Las Cuevas: Tendencias estacionales	122
3.3.1. Correlaciones entre especies de mercurio: conexiones dudosas.....	127
3.4. El Cerco Metalúrgico de Huerta del Rey	128
3.5. El Cerco Metalúrgico de Almadenejos	129
3.5.1. Mercurio en suelos y aire.....	131
3.5.2. Dispersión del mercurio en suelos y aire	133
3.5.3. Mercurio en <i>Asparagus acutifolius</i>	138
3.6. Evaluación de riesgos y soluciones para el Distrito Minero de Almadén ...	140
3.7. Lo que queda por hacer: opciones para un futuro sostenible	142
3.8. Puertollano	144
3.8.1. Mercuriometrías móviles en Puertollano	144
3.8.1.1. Mercuriometría general	145
3.8.1.2. Mercuriometría en Puertollano	148
3.8.1.3. Mercuriometría en Repsol	149
3.8.1.4. Mercuriometría en Encasur (Mina Emma)	150
3.8.1.5. Mercuriometría en Elcogas	151
3.8.2. Lumex en la Red de Vigilancia y Control del Aire.....	152
3.8.2.1. Estación Barriada de 630	156
3.8.2.2. Estación Campo de fútbol	160
3.8.2.3. Estación Calle Ancha	163
3.8.2.4. Estación Instituto	164
3.8.3. Tekran	167
3.8.4. Puertollano y Las Cuevas: RGM.....	170
3.9. Monte Amiata (Italia)	172
3.9.1. Área de estudio.	172
3.9.2. Mediciones de Hg atmosférico.	174
3.9.3. Reflexiones acerca de Monte Amiata.....	178
4. Conclusiones	187
5. Bibliografía	193
ANEXO 1: Tablas	207
ANEXO 2: Análisis de regresión. Minitab	215
ANEXO 3: Artículos	229

Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861 AD) and surrounding áreas.....	231
Industrial and natural sources of gaseous elemental mercury in the Almadén District (Spain): An updated report on this issue after the cease of mining and metallurgical activities in 2003 and major land reclamation works. (Aceptado).	241
Distribution of Gaseous Hg in the Mercury Mining District of Mt. Amiata (Central Italy): a Geochemical Survey Prior the Reclamation Project. (Aceptado con revisión menor).	257
Air mercury speciation at the Las Cuevas Storage Complex, Almadén District, Spain: Revisiting the MERSADE Project (LIFE - European Union) site. (En revisión).....	283

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Principales propiedades atómicas del mercurio. _____	21
Figura 2.	Densidad de vapor de mercurio elemental a 1 atmósfera de presión y de 10 a 30 °C. ____	22
Figura 3.	Anuncio de los años 20 publicitando el Mercurocromo. _____	23
Figura 4.	Monumento conmemorativo a las víctimas de Minamata. A la izquierda: las esferas representan las almas de los que fallecieron así como las luces de los pescadores; a la derecha: las terrazas representan una playa arenosa (Minamata Disease, 2012). _____	25
Figura 5.	A la derecha: sacos de semillas tratadas con fungicida con metilmercurio en Iraq. A la izquierda: semillas de trigo con el característico color rosa provocado por el fungicida. _	26
Figura 6.	Descripción esquemática de los tipos de fuentes de emisión y remobilización que afectan a la distribución del mercurio en el medio ambiente. Las flechas rojas representan la liberación de mercurio y su subsecuente transporte y entrada en los ecosistemas. ASGM: pequeña minería de mercurio. _____	27
Figura 7.	Gotas de mercurio metálico (Hg^0) sobre roca metavolcánica en la mina La Nueva Concepción (Almadenejos; Ciudad Real), Distrito Minero de Almadén. Procedencia: Roberto Oyarzun. _____	30
Figura 8.	Izquierda, cinabrio (HgS) cristalizado de la Provincia de Hunan (China); a la derecha, schuetteita ($Hg_3(SO_4)O_2$) (flecha roja) depositada sobre ladrillos refractarios de los antiguos hornos de calcinación de cinabrio de Almadenejos, Distrito Minero de Almadén. Procedencia: Roberto Oyarzun. _____	30
Figura 9.	Deposición de mercurio atmosférico en los hielos del Glaciar Fremont (Wyoming, USA), desde fuentes naturales (volcanes: flecha y círculo rojo) y antrópicas, entre los años 1700 y 2000 (adaptada de Krabbenhoft y Schuster, 2002; Oyarzún y Oyarzun, 2011). _____	31
Figura 10.	Ciclo de las diferentes especies inorgánicas y orgánicas de mercurio (adaptada de AMAP/UNEP, 2008). _____	32
Figura 11.	Diagrama Eh-pH de estabilidad de especies mercurio en suelos. _____	33
Figura 12.	Ejemplo de concentraciones de mercurio en aguas naturales, en este caso el río Valdeazogues a lo largo de su recorrido por el Distrito de Almadén en las diversas estaciones de medida establecidas a lo largo del periodo indicado en la abscisa (Higueras et al., 2010). _____	34
Figura 13.	Estabilidad de las distintas especies de mercurio en medio sólido y acuoso. _____	35
Figura 14.	A la izquierda, la bacteria <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> (cepa ND132) que puede transformar mercurio elemental en metilmercurio; a la derecha, la profesora de investigación Cindy Gilmour estudiando como las bacterias anaeróbicas de humedales producen metilmercurio (Minogue, 2011a,b). _____	36
Figura 15.	El Arroyo Azogado (Distrito de Almadén). Record mundial de metilmercurio en aguas de distritos mineros. Los valores altos del Arroyo Azogado que llegan hasta 30 ng l ⁻¹ constituyen el máximo valor medido para este compuesto en aguas de áreas mineras a nivel mundial (Gray et al., 2004). Tomada de Oyarzun et al. (2011). _____	36
Figura 16.	Localización del distrito de Almadén, mapa geológico, columna y yacimientos de mercurio. Procedencia: Roberto Oyarzun. _____	38
Figura 17.	Arriba izquierda, localización de Almadén; derecha, pizarras con oxidaciones. Abajo izquierda, Cuarcita de Criadero con cinabrio; derecha, la roca Fraileasca. _____	41
Figura 18.	Localización de la mina de Las Cuevas e instalaciones mineras antes de los trabajos de restauración ambiental llevados a cabo a comienzos de los años 2000's. _____	42
Figura 19.	El Cerco de Almadenejos y su localización. En primer plano uno de los antiguos hornos de calcinación tipo Bustamante; al fondo el pueblo y la puerta monumental. Abajo derecha, inscripción conmemorativa en el cerco del comienzo de las obras en 1756. _____	43
Figura 20.	Planta de la Mina de Almadenejos "en el que se demuestra el estado de sus labores comprehensivo hasta el mes de junio último y el que tenían cuando se puso a cargo de los alemanes su laboreo y seguimiento". _____	44

Figura 21. Recuadro, localización de la Nueva y Vieja Concepción. Figura principal, el pueblo de Almadenejos, el Cerco de Almadenejos, la Nueva Concepción, el baritel, y la Cuarcita de Criadero. Imagen Google Earth modificada. _____	45
Figura 22. Localización de las principales industrias de Puertollano. _____	48
Figura 23. Cuenca de Puertollano. Fuente: ENCASUR. 1992. _____	50
Figura 24. Localización del área de estudio. Los recuadros de puntos amarillos representan la localización de los sistemas hidrotermales de Abbadia San Salvatore y Bagni-San Filippo. Las líneas amarillas representan la ruta de medición de mercurio atmosférico. _____	52
Figura 25. Tekran modelo 2537B. Analizador de mercurio vapor. _____	58
Figura 26. Tekran unidad 1130A: unidad de especiación. _____	60
Figura 27. Esquema de las fases de muestreo y desorción de la unidad (modelo) 1130. _____	61
Figura 28. Esquema de las unidades 1130, 1135 y 2537B. _____	63
Figura 29. Esquema de la unidad 2505 (unidad de calibración de mercurio vapor). _____	64
Figura 30. Diagrama de conexiones entre la unidades 1100 y 2537B. _____	65
Figura 31. Analizador de ozono Teledyne ML®9810B. _____	66
Figura 32. Banda de absorción del ozono y longitud de onda de la lámpara de vapor de mercurio. _____	67
Figura 33. Diagrama de funcionamiento del analizador de ozono. _____	68
Figura 34. Captador de alto volumen CAB-A/mb y localización del mismo en la EIMIA. _____	69
Figura 35. Esquema de funcionamiento del captador de alto volumen CAV-A/mb. _____	70
Figura 36. Filtros empleados para el equipo, se muestra uno sin usar y otro usado. _____	71
Figura 37. Equipo AMA 254 Mercury Analyzer. _____	72
Figura 38. Diagrama de flujo del equipo AMA 254 Mercury Analyzer. _____	74
Figura 39. Lumex RA-915+ y su modulo RP-91C. _____	75
Figura 40. Diagrama de funcionamiento del equipo Lumex RA-915+ _____	76
Figura 41. A: Localización y principales elementos antrópicos de Almadenejos; B: Muestreo AL (sectorial) y ALCE (de detalle) en el sector (Martínez Coronado et al., 2011). _____	79
Figura 42. A: Analizador LUMEX RA-915+; B: pH-metro CRISON GLP 22; C: Conductímetro CRISON GLP 32; D: Baño de agitación UNITRONIC 320 OR. _____	81
Figura 43. Analizador portátil elemental por Fluorescencia de Rayos X OXFORD Instruments X-MET3000TX. _____	83
Figura 44. Toma de muestras de aire con el analizador LUMEX RA-915+. Al fondo el pueblo de Almadenejos; Recuadro: lectura (ng Hg m^{-3}) del LUMEX RA-915+ en el Cerco de Almadenejos. _____	85
Figura 45. Estación DAVIS Vantage Pro2™. _____	86
Figura 46. A la izquierda ejemplo clásico de un semivariograma experimental ajustado al llamado "modelo esférico". La varianza crece sistemáticamente hasta "a" (rango o alcance) distancia a partir de la cual las muestras empiezan a ser independientes unas de otras. El "sill" muestra la zona de la curva donde los valores ya no se relacionan. A la derecha, y a diferencia del caso anterior donde la curva empieza en el origen del sistema XY (varianza 0), aquí observamos el denominado efecto pepita (Nugget Effect), que se debe a fluctuaciones aleatorias de la variable o a errores en el muestreo (Oyarzun, 2011). _____	89
Figura 47. Metalurgia de Almadén. Principal fuente de emisión de mercurio gas y gases de azufre oxidado mientras operaba. Como señalan Higuera et al. (2006), los niveles de Hg_{gas} eran elevadísimos cerca de la metalurgia, superándose por mucho el límite máximo fijado por la Organización Mundial de la Salud para la exposición crónica a este contaminante (Oyarzun et al., 2011). _____	93
Figura 48. A: Croquis de la distribución de GEM en marzo de 2002; B: junio de 2002; y C: abril de 2011 a lo largo de la carreteras comarcales (ver por ejemplo Figura 49). Señalados con la cifra correspondiente se muestran los puntos de quiebre en los gráficos de Lepeltier (1969) que separan la población de fondo (inferior) de las población anómala (superior). _____	95

Figura 49. Procedimiento estándar del grupo de trabajo de Almadén (UCLM) para la medición de Hg_{gas} desde un vehículo, en este caso, en el Distrito Minero de Andacollo (Chile) (Higuera et al., 2005). Un procedimiento análogo se utilizó en las carreteras comarcales y caminos transitables en automóvil de Almadén. _____	97
Figura 50. Gráficas de Lepeltier que representan poblaciones “normales” y “anómalas” de: A: de Almadén, B: de la ciudad y C: alrededores (mina subterránea principal, planta metalúrgica) en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011, y D-F: de la Almadenejos ruinas de la antigua metalúrgica sitio en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. GM: la media geométrica de la correspondiente anómala las poblaciones. _____	100
Figura 51. Gráficos Lepeltier de distribución que representan las poblaciones normales y anómalas de: A-C: El Entredicho (mina a cielo abierto inactiva) y los depósitos de minerales, en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011, y D-F: de la zona de la mina de Las Cuevas durante marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. GM: media geométrica de las correspondientes poblaciones anómalas. _____	99
Figura 52. Instalaciones minero-metalúrgicas de la mina de Almadén. A la izquierda, la escombrera de calcinados antes de las labores de restauración; a la derecha, durante los trabajos de rehabilitación (Oyarzun et al., 2011). _____	103
Figura 53. Valores de Hg_{gas} medidos durante la restauración de la escombrera de Almadén (izquierda) y tras esta restauración (derecha). Mediciones con el LUMEX RA-915+ (Higuera et al., 2010; Oyarzun et al., 2011). _____	104
Figura 54. Concentraciones promedio de partículas en suspensión en los periodos de muestreo. _____	106
Figura 55. Foto satélite AQUA: Calima sahariana sobre el Mediterráneo. (www.caib.es) _____	107
Figura 56. Intrusiones de polvo sahariano según el modelo HYSPLIT en las fechas de los máximos contenidos de TPS: A: Julio 2012, B: abril-mayo 2012, C: abril 2011. _____	108
Figura 57. Grafico de las concentraciones de Hg medidas. N: ciclo nocturno; D: ciclo diurno. _____	109
Figura 58. Grafico que enfrenta la concentración de partículas en los filtros con la cantidad total (suma) de Hg^0 medido medido mediante el equipo Tekran durante el periodo de uso del filtro. _____	109
Figura 59. Concentraciones de TPS por estaciones y ciclos diurnos/nocturnos. _____	110
Figura 60. Concentraciones de mercurio en TPS por estaciones y por ciclos diurnos/nocturnos. _____	111
Figura 61. Grafico tipo “rosa de los vientos” con centro en el captador de partículas, indica la dirección predominante de los vientos, con el contenido en mercurio. _____	113
Figura 62. Grafico tipo “rosa de los vientos” con centro en el captador de partículas, indica la dirección predominante de los vientos con la cantidad de partículas. _____	113
Figura 63. Localización del equipo Tekran en Almadén y principales focos identificados de emisión de mercurio. _____	114
Figura 64. Evolución diaria de las concentraciones de GEM en la EIMIA durante el año 2012. Todos los valores de GEM en $ng\ m^{-3}$ y las horas en HUC. _____	116
Figura 65. Grafico de cajas de los contenidos de mercurio gaseoso (GEM) en Almadén en los años 2011 y 2012. _____	117
Figura 66. Histogramas de densidad de los contenidos de mercurio gaseoso en Almadén, durante los años 2011 y 2012. _____	118
Figura 67. Principales elementos antrópicos que influyen directa o potencialmente los fenómenos de especiación y concentración del mercurio atmosférico en Las Cuevas. Procedencia: W. Llanos. _____	119
Figura 68. Variaciones de la concentración de GEM por estaciones, en días laborables y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007 ¹ -2009. ¹ Noviembre y diciembre _____	122
Figura 69. Variaciones estacionales de GEM, RGM, TPM y concentraciones de O_3 . Datos horarios. Periodo 2007 ¹ -2009, excepto para el ozono (únicamente 2009). GEM: mercurio gaseoso elemental; RGM: mercurio gaseoso reactivo; TPM: total de partículas de mercurio; O_3 : Ozono. ¹ Noviembre y diciembre. _____	123

Figura 70.	Variaciones de la concentración de RGM por estaciones, en días laborables y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007 ¹ -2009. ¹ : Noviembre y Diciembre. _____	125
Figura 71.	Variaciones de la concentración de TPM por estaciones, en días laborables y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007 ¹ -2009. ¹ Noviembre y Diciembre. _____	126
Figura 72.	Localización del Cerco Metalúrgico Huerta del Rey. _____	128
Figura 73.	Posición de Almadenejos respecto a Almadén. _____	130
Figura 74.	Principales elementos minero-ambientales en el Cerco de Almadenejos. A: el pueblo de Almadenejos, su dehesa y el antiguo precinto metalúrgico. B: esquema técnico de los antiguos hornos metalúrgicos, de tipo Bustamante. C: estado ruinoso actual de los hornos y espárragos silvestres que crecen en este ambiente altamente contaminado. D: ganadería de cerdos en pleno precinto. _____	130
Figura 75.	Histogramas de distribución de mercurio en suelos (A) y aire (B) en el Cerco de Almadenejos (CMA) y alrededores (Figura 34). PF: población de fondo; PA: población anómala. Martínez Coronado et al. (2011). _____	133
Figura 76.	Almadenejos, krigeage para: A: Hg (suelos); B: Hg (aire); B: pH; D: Cu; E: Pb; y F: Zn. 1: Cerco de Almadenejos. 2: muro exterior. 3: un segmento de la carretera CR-424 (Martínez Coronado et al., 2011). _____	134
Figura 77.	Mapa completo de las mercurimetrías realizadas en Puertollano durante mayo del 2011. _____	146
Figura 78.	Mapa completo de las mercurimetrías realizadas en Puertollano durante julio del 2012 _____	147
Figura 79.	Mapa de la mercurimetría realizada en Puertollano en Julio del 2012. _____	148
Figura 80.	Mapa de la mercurimetría realizada en Repsol en mayo del 2011. _____	149
Figura 81.	Mercurimetría realizada en Mina Emma (Encasur) durante Julio del 2012. _____	150
Figura 82.	Mapa de la mercurimetría realizada en Elcogas en mayo del 2011. _____	151
Figura 83.	Localización de las estaciones de control del aire en Puertollano. A: Estación Campo de fútbol; B: Estación Calle Ancha; C: Estación Barriada 630; D: Estación Instituto. Imagen de una de las estaciones de control del aire. _____	152
Figura 84.	Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. 1 Hg calculado mediante meteorología y contaminantes. 2. Hg calculado mediante meteorología. 3. Hg calculado mediante contaminantes. _____	159
Figura 85.	Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. 1 Hg calculado mediante meteorología y contaminantes. 2. Hg calculado mediante meteorología. 3. Hg calculado mediante contaminantes. _____	162
Figura 86.	Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. _____	164
Figura 87.	Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. _____	165
Figura 88.	Grafico de caja para las concentraciones de GEM en función de la estación meteorológica del año. _____	169
Figura 89.	Medias horarias de GEM en Puertollano para cada estación. _____	169
Figura 90.	Grafico de caja para las concentraciones de RGM en función de la estación meteorológica del año. _____	170
Figura 91.	Medias horarias de RGM en Puertollano para cada estación. _____	170
Figura 92.	1. Hornos Pacific en Siele. 2. Detalle del mercurio condensado en el suelo bajo los hornos Pacific de Siele. 3. Hornos Gould. 4. Detalle de la placa de los hornos Gould. _____	173
Figura 93.	GEM en todo el área de Abbadia San Salvatore y alrededores. Los valores de Hg aparecen en ng m ⁻³ . _____	174
Figura 94.	Mapa esquemático de los edificios y estructuras mineras en el área minera de Abbadia San Salvatore. Los colores diferentes se refieren a intervalos medidos de GEM en cada lugar.	

Los intervalos se han obtenido a partir de cientos de mediciones de GEM en cada habitación y piso del mismo edificio o estructura. _____ 176

Figura 95. Gotas de mercurio líquido en los edificios de Abbadia San Salvatore. _____ 177

Figura 96. Mapa de isocontenidos de mercurio atmosférico (en ng m^{-3}) en los trayectos entre Abbadia San Salvatore y Morone (ASSSM en Tabla 17). _____ 181

Figura 97. Muestras exprés a lo largo de la carretera que une Abbadia San Salvatore con Bagni San Filippo. _____ 182

Figura 98. Mapa de isocontenidos de mercurio atmosférico (en ng m^{-3}) en el área de Abbadia San Salvatore, incluyendo las áreas urbanas (contorno cuadrado en gris) y el área minera (B). Las líneas azules son las carreteras y caminos. Para la creación de los mapas se utilizó como criterio de interpolación el inverso de la distancia al cuadrado. _____ 183

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Flujos de mercurio del Modelo Global de Mercurio. ^a : Incluye las emisiones de Hg ⁰ (0,2 ktons año ⁻¹) en respuesta a la "Atmospheric Mercury Depletion Events" (AMDEs) en regiones polares. La quema de biomasa no está incluida en las emisiones de la tierra en esta tabla. ^b : Los valores incluyen una estimación del flujo de la tierra al agua de los ríos. _____	28
Tabla 2.	Especificaciones del Modelo 2537B. _____	58
Tabla 3.	Resumen de los datos de las encuestas regionales, realizada en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. N: Número de determinaciones; MG: media geométrica; Max: Concentración máxima registrada. Todos los datos están en ng m ⁻³ . _____	96
Tabla 4.	Concentraciones de partículas y Hg obtenidas mediante el captador de alto volumen. _	105
Tabla 5.	Concentraciones de mercurio gaseoso durante los años 2011-2012 en la EIMIA. Todos los valores de mercurio aparecen en ng m ⁻³ . DS: desviación estándar. n: numero de determinaciones. _____	115
Tabla 6.	Concentraciones medias de GEM, RGM, TPM y Ozono para el área de Las Cuevas. ⁽¹⁾ Desde Noviembre. ⁽²⁾ Desde Julio. ⁽³⁾ Hasta junio. _____	120
Tabla 7.	Variaciones estacionales en las concentraciones de GEM en la mina de Las Cuevas (MLC Los datos fueron obtenidos mediante 37 monitorizaciones realizadas entre abril del 2007 y Enero del 2011. MG: media geométrica. P: primavera; V: verano; O: otoño; I: invierno. Todos los datos están expresados en ng m ⁻³ . _____	121
Tabla 8.	Variaciones estacionales en los resultados de media, desviación estándar (SD) y las modas (en cursiva) para las diferentes especies de mercurio. GEM: mercurio gaseoso elemental; RGM: mercurio gaseoso reactivo; PM: mercurio particulado. _____	125
Tabla 9.	Datos GEM (ng Hg m ⁻³) para el Cerco Metalúrgico Huerta del Rey. MG: Media geométrica; Max: Máximo valor; I: invierno; P: primavera; V: verano; O: otoño. _____	129
Tabla 10.	Concentraciones de Hg en Almadén, Almadenejos y líneas de base. LBA: Línea Base de Almadén (Distrito). _____	132
Tabla 11.	Concentraciones de Cu, Pb y Zn en Almadenejos y línea de base. _____	138
Tabla 12.	Rango de concentraciones de Hg en Asparagus acutifolius. _____	139
Tabla 13.	Resumen estadístico básico de las monitorizaciones realizadas en el valle del Ojailén. Todos los datos en ng m ⁻³ . MG: media geométrica. _____	148
Tabla 14.	Concentraciones de GEM y RGM por estaciones en Puertollano en ng m ⁻³ . _____	168
Tabla 15.	Comparación entre las concentraciones de GEM y RGM en Puertollano y Las Cuevas. %RGM: tanto por ciento de RGM en función de la concentración de GEM. Total (%): tanto por ciento de %RGM de Puertollano en comparación con el %RGM de Las Cuevas. _____	171
Tabla 16.	Parámetros estadísticos para las concentraciones de GEM (en ng m ⁻³) medidas en los lugares de muestreo (Figura 24) del distrito minero de Abbadia San Salvatore y áreas cercanas. BSF: Bagni San Filippo; ASSU: Área urbana de Abbadia San Salvatore; ASSM: Área minera de Abbadia San Salvatore; ASSSM: Itinerario por carretera entre Abbadia San Salvatore-Siele-Morone; El equipo fijo estuvo localizado durante 5,5 h cerca del horno Nesa. DS: desviación estándar. MG: media geométrica. _____	177
Tabla 17.	Condiciones meteorológicas promedio en los lugares de muestreo (Fig.1) del distrito minero de Abbadia San Salvatore y áreas cercanas. Legenda: BSF: Bagni San Filippo; ASSU: Área urbana de Abbadia San Salvatore; ASSM: Área minera de Abbadia San Salvatore; ASSSM: Itinerario por carretera entre Abbadia San Salvatore-Siele-Morone; El equipo fijo estuvo localizado durante 5,5 h cerca del horno Nesa. _____	178

Prólogo

El Distrito Minero de Almadén constituye en muchos aspectos un lugar único en el mundo para el estudio de la problemática del mercurio. No solo registra una historia milenaria, casi ininterrumpida, de explotación del mercurio, sino que se ofrece como laboratorio natural para el estudio de las mineralizaciones de mercurio y las diversas especiaciones de este metal en la atmósfera, suelos y aguas. El distrito permite además estudiar las múltiples modificaciones sobre este entorno introducidas por el hombre, desde la extracción del cinabrio de las minas, pasando por el procesado de este mineral a lo largo de los siglos, la disposición en el campo de los “estériles” de los procesos metalúrgicos, hasta, en tiempos más recientes, los intentos por mitigar los problemas ambientales generados por la industria extractiva.

Los trabajos ambientales dirigidos por el Profesor Pablo Higuera (entre otros) en este distrito, desde finales de la década de los años 1990's, han permitido paulatinamente ir configurando un cuadro sobre los orígenes, medios de dispersión, intensidad y extensión de la contaminación por mercurio y sus distintas especies químico-mineralógicas. Esto ha dado pie a la escritura de un importante número de publicaciones sobre la temática, desde los aspectos metalogénicos de las mineralizaciones de mercurio (claves además para entender el cómo y porqué de la contaminación) hasta los más específicos que se refieren a la geoquímica y mineralogía ambiental del problema. Varias Tesis Doctorales y trabajos de Máster sobre el distrito reflejan también el interés por incorporar nuevos investigadores a esta trascendental temática.

Aunque me incorporé a los trabajos de Almadén de manera específica a través del desarrollo de un Proyecto de Máster en el Curso Académico de 2008-2009 (UCM), sobre la geoquímica (suelos y atmósfera) del Cerco de Almadenejos, inmediatamente después me incorporé al equipo de trabajo de Almadén como contratada a cargo de uno de los proyectos de la Junta de Comunidades de Castilla La Mancha. Durante estos últimos años he trabajado principalmente en temas de especiación del mercurio en aire mediante la utilización sistemática de un equipo Tekran, que hemos posicionado en la localidad de Las Cuevas. Así mismo he participado de los trabajos de determinación y ulterior estudio de los contenidos de mercurio en aire en Almadén.

Esta Tesis Doctoral trata sobre el Distrito Almadén y su problemática ambiental, y de manera más específica, sus objetivos se centran principalmente en la distribución de mercurio en aire, así como en las características y causas de su especiación de mercurio.

Almadén, Octubre de 2012

1. INTRODUCCIÓN



Gotas de mercurio metálico sobre roca metavolcánica en la Nueva Concepción . Distrito Minero de Almadén.

1.1. Mercurio: ese notable metal líquido

El mercurio (Figura 1) (Cuadro 1) es un elemento químico de número atómico 80. Su nombre y abreviatura (Hg) procede de la palabra “hidrargirio”, término que hoy se encuentra ya en desuso y que a su vez procede de latín “hidrargirium” y del griego “hydrargyros” que se descompone en “hydros” (agua) y “argyros” (plata), o dicho de otra manera, “plata líquida”.

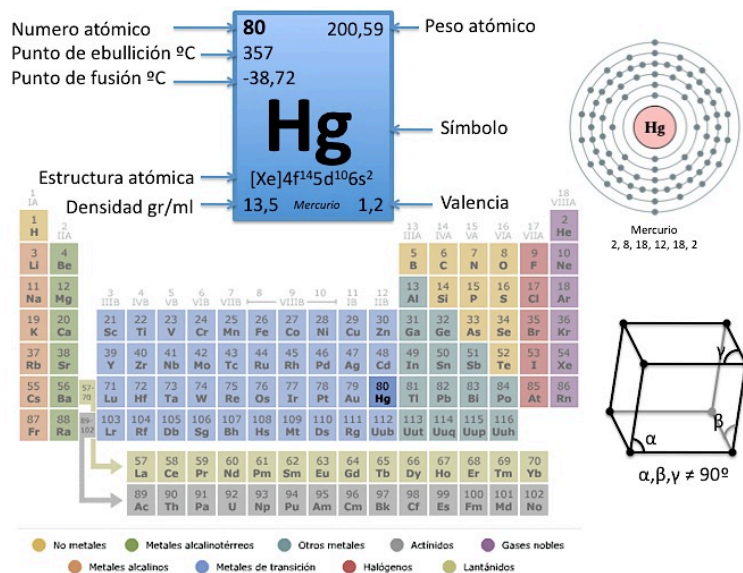


Figura 1. Principales propiedades atómicas del mercurio.

Cuadro 1

“Una de las acepciones del término “mercurial” hace referencia a lo impredecible, lo errático o lo volátil del comportamiento de alguien, como el esperado en el dios romano Mercurio (Hermes en la mitología griega), quien como mensajero de los dioses, en un momento estaba aquí y al siguiente ya no lo estaba. El caso es que el término “mercurial” hace honor como adjetivo a la naturaleza del elemento químico, cuyo comportamiento como “metal” es también impredecible, errático y volátil en la naturaleza.

... En español existe otra palabra también para el mercurio: “azogue”, que se deriva de árabe hispano: *azzáwq* y esta a su vez del árabe clásico: *zāwq* o *zā'ūq*. En inglés el mercurio recibe además el nombre de *quicksilver*, que proviene de la vieja palabra anglo-sajona: *cwicsealfor* (*cwic*=alive y *sealfor*=silver; esto es, *living silver* o en español: “plata viva”).”

Fuente: Oyarzún y Oyarzun (2011)

El mercurio es un metal pesado de color plateado cuya característica más vistosa consiste en ser el único metal que se presenta de forma líquida a temperatura ambiente. Es un líquido inodoro, no es un buen conductor del calor comparado con otros metales, pero si es un buen conductor de la electricidad. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Entre sus propiedades físicas destacables se encuentra su elevada tensión superficial, seis veces mayor que la del agua, razón por la cual este metal pesado es tan poco humectable en agua. Es también destacable la capacidad de formar amalgamas con algunos otros metales como el oro, la plata o el zinc, una propiedad que se ha aprovechado desde tiempos remotos en los procesos mineros de

separación del oro y la plata. También es importante destacar su elevada presión de vapor, que confiere al elemento una elevada volatilidad dependiente de la temperatura (Figura 2); por ejemplo, en una atmosfera saturada a 20º C hay casi 15 mg m⁻³ de vapor de mercurio, un valor 1.500 veces mayor que el nivel máximo recomendado por la OMS (0,001 mg m⁻³) (WHO, 1991) . Esta facilidad para pasar al estado gaseoso como mercurio elemental es la razón de que esté presente en cantidades apreciables en la atmosfera y de que sea considerado un contaminante global, puesto que puede ser transportado a lugares muy alejados de las fuentes de emisión.

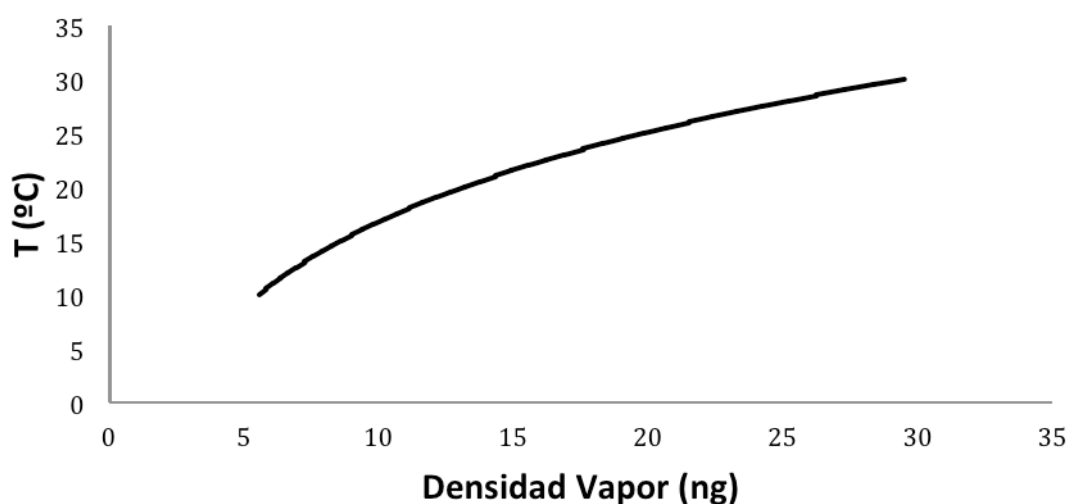


Figura 2. Densidad de vapor de mercurio elemental a 1 atmósfera de presión y de 10 a 30 °C.

1.2. Historia del Mercurio

El mercurio ha sido empleado por la humanidad desde tiempos remotos; en la prehistoria el cinabrio (HgS) se empleaba, mezclado con aceite, para dibujar las pinturas rupestres. En la época romana el cinabrio extraído de la mina de Almadén se molía y se empleaba como pigmento ornamental o como tinte de las vestimentas de los patricios, las togas purpuras, cuyo uso fue posteriormente restringido a la familia imperial; también se empleaba para producir bermellón, un pigmento de color rojo anaranjado oscuro producido a partir de la molienda de cinabrio y que se empleaba como pintura. En la Edad Media el mercurio nativo era empleado por los alquimistas

en su búsqueda de la piedra filosofal¹. A partir de los siglos XVI y XVIII se empleaba como antiséptico y como medicamento para curar enfermedades de transmisión sexual como la sífilis.

A partir del año 1557 se comenzó a emplear en la minería de la plata según el método de patio ideado por Bartolomé de Medina, posteriormente se desarrollaron a partir de este método las aplicaciones metalúrgicas del mercurio para la extracción del oro y la plata por medio de la amalgamación. Este método sigue aplicándose en la actualidad en los países en vías de desarrollo, en la pequeña minería del oro y es la razón de se sigan produciendo efectos tóxicos agudos por inhalación de vapor de mercurio en la población de estos países.

En 1643 Torricelli construyó el primer barómetro de mercurio y en 1714 Fahrenheit inventó el termómetro de mercurio.

Debido a sus propiedades antisépticas y fungicidas se ha empleado frecuentemente en medicina, por ejemplo como antiséptico en forma de Mercurocromo ($C_{20}H_8Br_2HgNa_2O_6$) (Figura 3), o recientemente como preservante en vacunas con algunos efectos controvertidos como en el caso del Timerosal ($C_9H_9HgNaO_2S$).



Figura 3. Anuncio de los años 20 publicitando el Mercurocromo.

¹ La piedra filosofal es una sustancia que, según los alquimistas, está dotada de propiedades extraordinarias, como capacidad de transmutar los metales vulgares en oro o conceder la vida eterna.

En la actualidad su principal uso esta en la generación de luz mediante lámparas no incandescentes, también se emplea en baterías eléctricas o como cátodo en procesos industriales de separación de cloro y sodio.

1.3. Geoquímica, peligros y fuentes del mercurio

El mercurio es un metal líquido a temperatura y presión ambiente. Forma sales iónicas en dos estados, Hg^+ y Hg^{2+} . Las sales de Hg^{2+} son mucho más comunes en la naturaleza que las de Hg^+ . Estas sales cuando son solubles en agua son consideradas tóxicas y biodisponibles, entendiendo como biodisponible la capacidad de una sustancia, en este caso el mercurio, para ser absorbida y metabolizada por los seres vivos. El mercurio también forma compuestos organometálicos (p.ej., metilmercurio, $[CH_3Hg]^+$), algunos de los cuales tienen usos industriales y agrícolas.

Hay dos casos muy importantes relacionados con el mercurio y la salud humana a raíz de los cuales viene la “mala prensa” del mercurio. Uno de esos casos es el llamado Incidente Minamata (Japón) (Maruyama, 1996) (Figura 4) (Cuadro 2), en el que se produjo un envenenamiento colectivo por metilmercurio en la década de los años 1950's, y cuyo origen fue la ingestión de pescado y marisco contaminado con metilmercurio derivado de los vertidos de la empresa petroquímica Chisso. Curiosamente la voz de alarma no surgió debido al aumento de la mortalidad humana, sino por la

Cuadro 2

Entre 1932 y 1968 la Chisso Corp. vertió toneladas de mercurio en la Bahía de Minamata. Entre 1953 y 1965 se contabilizaron 111 víctimas y más de 400 casos con problemas neurológicos que incluían ataxia, alteración sensorial en manos y pies, deterioro de los sentidos de la vista y el oído, debilidad y, en casos extremos, parálisis y muerte incluyendo teratogénesis (malformaciones anatómicas visibles) durante la gestación de bebés. Hacia 2001 se habían diagnosticado 2955 casos de la enfermedad de Minamata, de ellos 2265 correspondían a pacientes que habían vivido en la costa de la zona. El metilmercurio se bioacumuló en las especies marinas y de ahí pasó al ser humano. Japón, un país donde la mayor ingesta de proteínas viene de los productos del mar, era un lugar particularmente vulnerable a un problema de estas características.

Fuente: Oyarzún y Oyarzun, 2011)

elevada mortalidad en la población “gatuna” (pequeños felinos). Los efectos de dicha contaminación en humanos fueron ataxia² alteración sensorial en manos y pies, deterioro de los sentidos de la vista y el oído, debilidad y, en casos extremos, parálisis y muerte. Finalmente este conjunto de síntomas acabó denominándose “Enfermedad de Minamata” (Figura 4). Quizás el aspecto más dramático tuvo que ver con el desarrollo de teratogénesis³ durante el embarazo.



Figura 4. Monumento conmemorativo a las víctimas de Minamata. A la izquierda: las esferas representan las almas de los que fallecieron así como las luces de los pescadores; a la derecha: las terrazas representan una playa arenosa (Minamata Disease, 2012).

El otro caso sucedió en Iraq también en los años 1950's y de nuevo se trató de envenenamiento por ingestión de metilmercurio, en este caso se empleó un fungicida a base de metilmercurio para preservar semillas que se enviaban desde América del Sur a Iraq (Figura 5); las semillas estaban destinadas a su cultivo, pero gran parte de ellas se emplearon para el consumo humano en forma de harinas. Se estima que más de 1.000 personas fueron afectadas por envenenamiento por metilmercurio de las cuales 370 fueron admitidas en hospitales. Casos similares a este se dieron también en Guatemala entre 1963 y 1965 y en Pakistán en 1969 (Bakir, 1973).

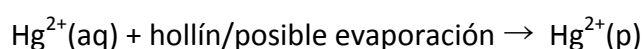
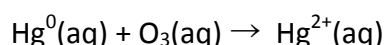
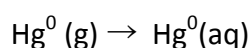
² La ataxia (del griego *a-* que significa "negativo" o "*sin*" y *taxiā* que significa "*orden*") es un síntoma o enfermedad que se caracteriza por provocar la descoordinación en el movimiento de las partes del cuerpo de cualquier animal, incluido el hombre. Esta descoordinación puede afectar a los dedos y manos, a los brazos y piernas, al cuerpo, al habla, a los movimientos oculares, al mecanismo de deglución, etc.

³ Teratogénesis proviene del griego "*terato*", que significa monstruo. En el sentido médico original, la palabra se refiere a malformaciones anatómicas macroscópicas; los conceptos actuales se han extendido para incluir anomalías del desarrollo más sutiles, el retraso del desarrollo intrauterino, alteraciones conductuales, muerte intrauterina y otras deficiencias funcionales.



Figura 5. A la derecha: sacos de semillas tratadas con fungicida con metilmercurio en Iraq. A la izquierda: semillas de trigo con el característico color rosa provocado por el fungicida.

El mercurio nativo da lugar a un vapor que es ligeramente soluble en agua, y que es problemático debido a la facilidad de su transporte en la atmósfera y su elevada toxicidad debido principalmente a que el mercurio gaseoso puede depositarse en los suelos como Hg^{2+} . Esto puede ocurrir por depositación directa de emisión de Hg^{2+} o por conversión de vapores de Hg^0 a Hg^{2+} , proceso este último mediado por el ozono (g: fase gaseosa; aq: fase acuosa; p: fase particulada):



Por último, la forma más común de presentarse el mercurio es como sulfuro de mercurio, es decir, cinabrio (HgS), que no es particularmente tóxico en su forma mineral.

La elaboración de metales, la incineración de carbón, el procesado de residuos tóxicos y la minería de oro y mercurio contribuyen en gran medida a las concentraciones anómalas de mercurio en algunas zonas del planeta. En este sentido, la deposición atmosférica es la principal fuente de mercurio en la naturaleza. Una vez en la

atmósfera, el mercurio puede circular durante años, con una amplia distribución. Fuentes naturales de mercurio atmosférico son los volcanes, los depósitos geológicos de mercurio, y la emisión oceánica (Figura 6, Tabla 1). Hay dos ciclos que pueden estar involucrados en el transporte y distribución del mercurio en la naturaleza: uno de ellos se produce a escala global e implica la circulación atmosférica de vapor de mercurio, a partir de fuentes en la tierra y océanos, y a su deposición, ya sea por vía seca (ligado a partículas) o por vía húmeda (ligado a lluvia o niebla). El segundo ciclo es de alcance local y depende de la metilación del mercurio procedente del mercurio inorgánico que llega a los suelos y masas de agua mediante los procesos de deposición (USGS, 1995). La metilación es el producto de procesos complejos metabólicos bacterianos, que transforman el catión Hg^{2+} en metilmercurio (Hamdy y Noyes, 1975). Por su parte, la deposición atmosférica contiene las tres formas principales de mercurio, aunque el mercurio inorgánico divalente (Hg^{2+}) es la forma dominante.

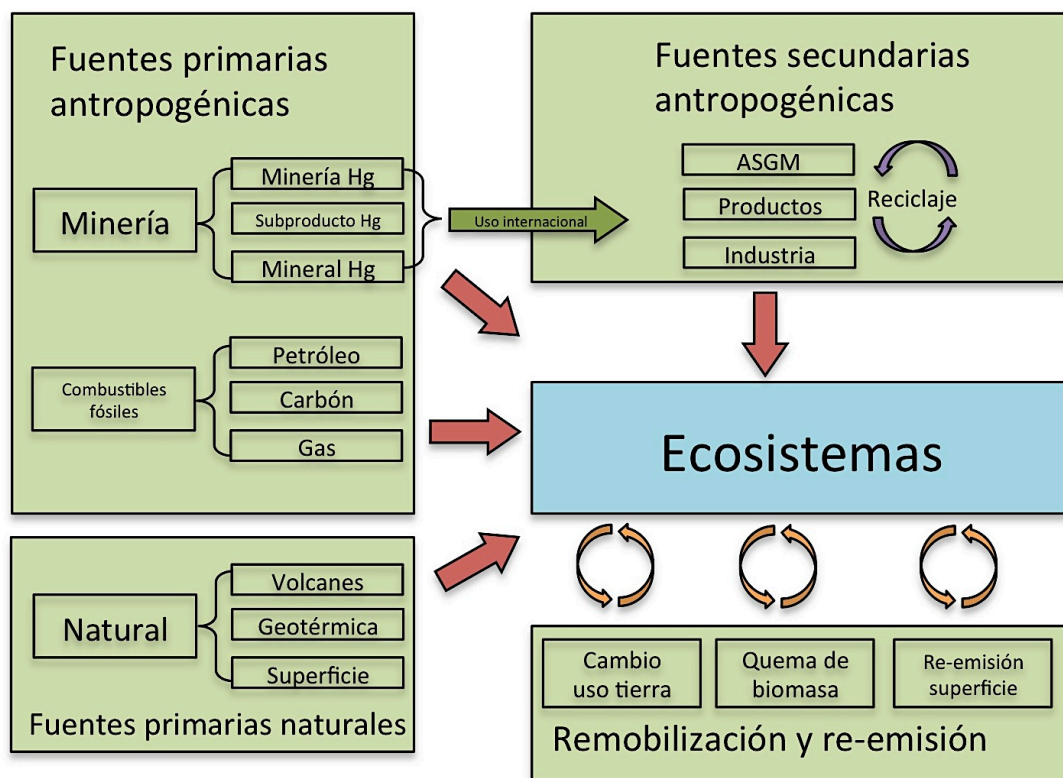


Figura 6. Descripción esquemática de los tipos de fuentes de emisión y remobilización que afectan a la distribución del mercurio en el medio ambiente. Las flechas rojas representan la liberación de mercurio y su subsecuente transporte y entrada en los ecosistemas. ASGM: pequeña minería de mercurio.

Flujo de Hg (kton año ⁻¹)	Lamborg et al., 2002	Mason y Sheu, 2002	Selin et al., 2007	Mason, 2008	Friedl et al., 2008
Emisiones naturales de la tierra	1	0,81	0,5		
Re-emisión de la tierra		0,79	1,5		
Emisión por quema de biomasa					0,675
(A) Emisión total de la tierra	1	1,6	2	1,85^a	
Emisiones naturales de los océanos	0,4	1,3	0,4		
Re-emisión de los océanos	0,4	1,3	2,4		
(B) Emisión total de los océanos	0,8	2,6	2,8	2,6	
(C) Emisiones primarias antropogénicas	2,6	2,4	2,2		
EMISIONES TOTALES (A+B+C)	4,4	6,6	7		
(D) Deposición en la tierra	2,2	3,52			
(E) Deposición en el océano	2	3,08			
DEPOSICIÓN TOTAL (D+E)	4,2	6,6	7	6,4	
Carga neta a la tierra	1,2	1,72 ^b			
Carga neta al océano (enterrada en sedimentos)	1,2(0,4)	0,68 (0,2)			
CARGA NETA TOTAL (TIERRA + OCEANOS)	2,4	2,4	2,2		
Otros parámetros					
Carga de mercurio en la troposfera (kton)	5,22	5	5,36		
Vida GEM (años)	1,3	0,76	0,79		

Tabla 1. Flujos de mercurio del Modelo Global de Mercurio. ^a: Incluye las emisiones de Hg⁰ (0,2 ktons año⁻¹) en respuesta a la "Atmospheric Mercury Depletion Events" (AMDEs) en regiones polares. La quema de biomasa no está incluida en las emisiones de la tierra en esta tabla. ^b: Los valores incluyen una estimación del flujo de la tierra al agua de los ríos.

Una vez en la superficie del agua, el mercurio entra en un complejo ciclo (AMAP/UNEP, 2008); las partículas de mercurio pueden asentarse en los sedimentos afectados por la columna de agua, ser resuspendidas, ser enterradas por otros sedimentos o ser metiladas. El metilmercurio puede entrar en la cadena alimentaria, o puede liberarse a la atmósfera por volatilización. La concentración de carbono orgánico disuelto (COD) y el pH tienen un elevado efecto sobre el destino final de mercurio en un ecosistema.

Los estudios han demostrado que para las mismas especies de peces procedentes de la misma región, el aumento de la acidez del agua (disminución del pH) y/o del contenido de COD dan lugar a resultados más altos de los niveles de mercurio en el pescado, lo cual a su vez sirve como indicador del aumento de metilación en el sistema. Los valores elevados de COD producen una mayor acidez y mejorar la movilidad de los

niveles de mercurio en el medioambiente, por lo que facilita su entrada en la cadena alimentaria. El metilmercurio al ser expuesto a luz solar (concretamente a la región ultravioleta del espectro) se descompone, pasando el metilmercurio y otras especies mercuriales a Hg^{2+} o Hg^0 , por lo que puede dejar el medio acuático y entrar nuevamente en la atmósfera como un gas (USGS, 1995; AMAP/UNEP, 2008).

1.4. Especiación de mercurio.

Especiación es un término que hace referencia al estudio de la identificación o determinación de formas físico-químicas de un elemento tomadas de manera individual y que, en su totalidad, se encuentran en una muestra. En el caso de la especiación física incluye además una diferencia de tamaño o propiedades físicas del metal. La especiación química conlleva la distinción entre las diferentes formas químicas del mercurio (Figuras 7, 8) (Cuadro 3).

La especiación del mercurio es un factor primordial que permite entender el comportamiento, movimiento y destino de las distintas formas físico-químicas que este elemento puede presentar en el medio ambiente y, consecuentemente, su grado de toxicidad. Por ejemplo, para enfatizar la importancia de esta materia, indiquemos que las especies de mercurio orgánico (metilmercurio) son de 10 a 100 veces más tóxicas que los compuestos de mercurio inorgánico.

Cuadro 3

... en la naturaleza el mercurio es un elemento relativamente raro, con una concentración muy baja en la corteza terrestre (0,09 ppm en basaltos; 0,08 ppm en granitos) (Fitzgerald y Lamborg, 2007), y de escasas formas mineralógicas. El mineral más importante y único de mena es el cinabrio (HgS), inconfundible por su característico color rojo rubí cuando está bien cristalizado, y su alto peso específico (8,1). Otros minerales de mercurio (algunos muy escasos) incluyen la corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$), la livingstonita (HgSb_4S_8), y formas supergénicas tales como el mercurio nativo (Hg^0), el calomelano (HgCl_2) y la schuetteita ($\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$). También existe la variedad de baja temperatura llamada metacinabrio, formada en suelos o ambientes similares ricos en $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ y grupos HS^- .

Fuente: Oyarzún y Oyarzún (2011)



Figura 7. Gotas de mercurio metálico (Hg^0) sobre roca metavolcánica en la mina La Nueva Concepción (Almadenejos; Ciudad Real), Distrito Minero de Almadén. Procedencia: Roberto Oyarzun.



Figura 8. Izquierda, cinabrio (HgS) cristalizado de la Provincia de Hunan (China); a la derecha, schuetteita ($Hg_3(SO_4)O_2$) (flecha roja) depositada sobre ladrillos refractarios de los antiguos hornos de calcinación de cinabrio de Almadenejos, Distrito Minero de Almadén. Procedencia: Roberto Oyarzun.

1.4.1. Mercurio en la atmosfera.

El mercurio procedente de fuentes naturales y artificiales constituye un riesgo importante para los organismos vivos. La mayor parte del mercurio atmosférico se encuentra en la forma de mercurio elemental Hg^0 y el resto como Hg^{2+} ; esta relación Hg^0/Hg^{2+} puede ser de hasta 100 e incluso 1.000 veces (p.ej., Berg et al., 2008). La especiación del mercurio en la atmósfera ha sido ampliamente estudiada debido a su gran toxicidad (p.ej., AMAP/UNEP, 2008).

El mercurio en fase vapor se produce durante la combustión de los combustibles fósiles, en las plantas de energía, en las industrias, y como resultado de la actividad volcánica (Figura 9). Asimismo, el Hg^0 en la fase vapor es termodinámicamente inestable respecto a la oxidación. Sin embargo, estudios realizados sobre el tiempo de residencia del mercurio en fase vapor muestran que permanece durante un largo período de tiempo en la atmósfera (entre 6 y 18 meses; AMAP/UNEP, 2008), lo que indica que los procesos de oxidación no son rápidos.

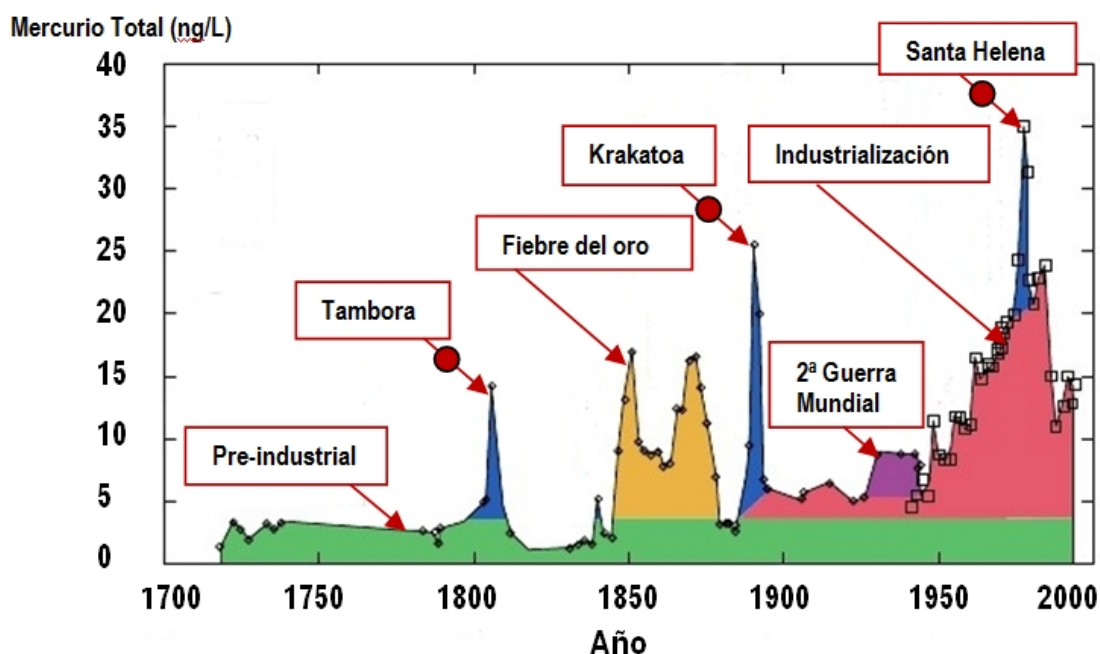
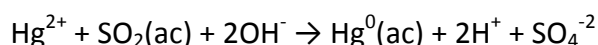
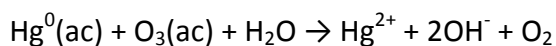


Figura 9. Deposición de mercurio atmosférico en los hielos del Glaciar Fremont (Wyoming, USA), desde fuentes naturales (volcanes: flecha y círculo rojo) y antrópicas, entre los años 1700 y 2000 (adaptada de Krabbenhoft y Schuster, 2002; Oyarzún y Oyarzun, 2011).

Por otra parte, la forma inorgánica del mercurio Hg^{2+} tiene un tiempo de residencia breve en la atmósfera y su presencia está controlada por factores estacionales y la presencia de halógenos atmosféricos tales como BrO (Berg et al., 2008). Esta forma reactiva del mercurio se deposita en el medio en forma de Hg^0 arrastrado por el agua de lluvia, sufriendo varias transformaciones (ac: forma acuosa)



Estas reacciones se desarrollan en las gotas de agua y el estado de oxidación del mercurio está condicionado por las concentraciones atmosféricas de SO_2 y O_3 . Por su parte, Lindquist et al. (1985) asumieron que estas dos formas del mercurio (Hg^0 y Hg^{2+}) eran las más representativas, y estaban integradas en los ciclos geoquímicos del mercurio entre la atmósfera y los océanos. El mercurio elemental gaseoso Hg^0 es movilizado por las corrientes de aire provocadas por cambios de altas y bajas temperaturas y presiones. La forma divalente del mercurio Hg^{2+} es la principal forma presente en las aguas naturales encontrándose asociado a gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Figura 10).

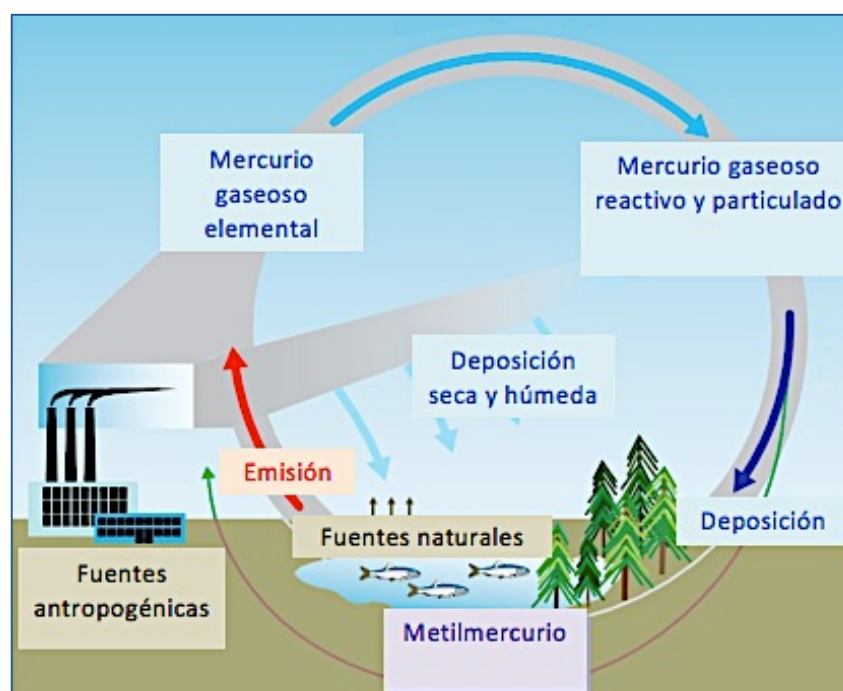


Figura 10. Ciclo de las diferentes especies inorgánicas y orgánicas de mercurio (adaptada de AMAP/UNEP, 2008).

1.4.2. Mercurio en los suelos.

El mercurio en el suelo se encuentra en principio precipitado como hidróxido $\text{Hg}(\text{OH})_2$. No obstante, en medios no muy oxidantes el Hg^{2+} puede reducirse, primero a ión mercurioso y luego a mercurio metálico, el cual es muy volátil y puede difundirse por los poros del suelo (Figura 11).

Otra posibilidad que da lugar a la movilización del mercurio es a través de su metilación, que corresponde a la formación de un compuesto organometálico. En este caso, mediado por la actividad metabólica de bacterias (Hamdy y Noyes, 1975), se forma metilmercurio CH_3Hg^+ , el cual, al igual que otros compuestos órgano-metálicos, es liposoluble. En consecuencia, estos compuestos presentan una elevada toxicidad, puesto que pueden atravesar con facilidad las membranas biológicas (en particular la piel) y a partir de ahí, se incorpora en la cadena trófica (p.ej., AMAP/UNEP, 2008; Oyarzún y Oyarzun, 2011; Oyarzun et al., 2011).

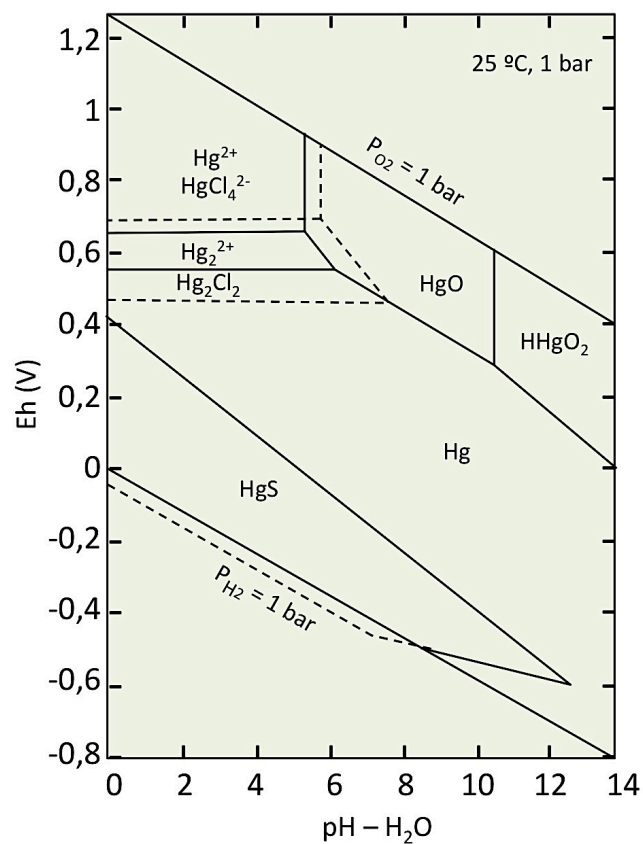


Figura 11. Diagrama Eh-pH de estabilidad de especies mercurio en suelos.

1.4.3. Mercurio en las aguas naturales.

El mercurio en las aguas naturales (Figura 12), se puede encontrar en diversas formas físico-químicas como metal, ión metálico, ión organometálico. Las características específicas de cada especie, así como las interacciones de las mismas con lo que las rodea, determina el transporte, las transformaciones químicas, así como los posibles mecanismos de eliminación, sedimentación, volatilización del mercurio una vez que ha sido introducido en el sistema acuático.

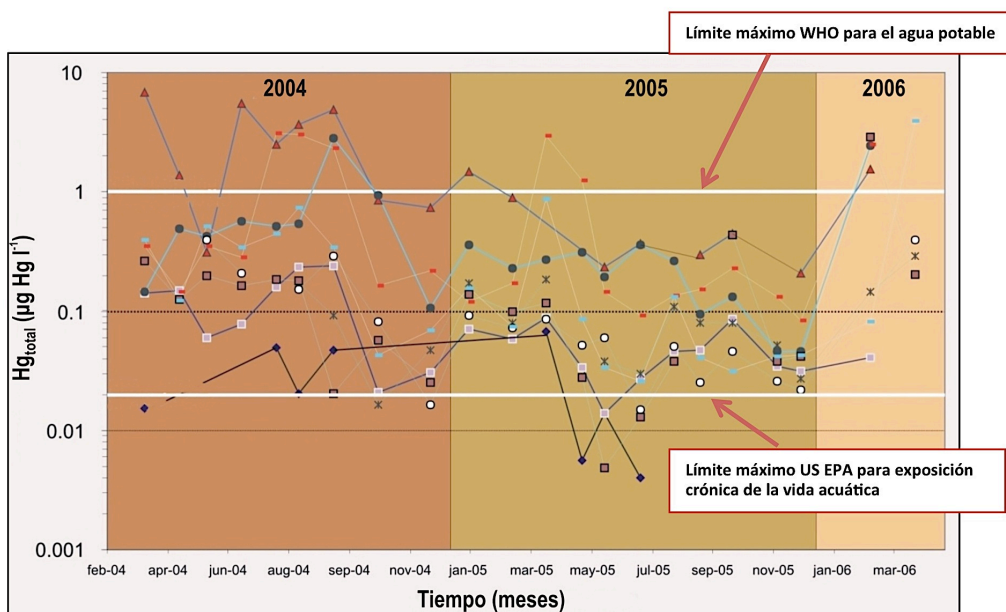


Figura 12. Ejemplo de concentraciones de mercurio en aguas naturales, en este caso el río Valdeazogues a lo largo de su recorrido por el Distrito de Almadén en las diversas estaciones de medida establecidas a lo largo del periodo indicado en la abscisa (Higuera et al., 2010).

En los medios aeróbicos de los reservorios (depósitos o estanques), el mercurio se encuentra en forma iónica libre Hg^{2+} o formando compuestos orgánicos o inorgánicos como HgOH^- , HgCl^+ , $\text{HgCl}_2(\text{ac})$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} .

Por otra parte, el ión Hg^{2+} tiene una elevada tendencia a adsorberse sobre partículas sólidas, de tal manera que el material en suspensión puede llegar a tener un contenido en Hg^{2+} unas 25 veces mayor que en disolución (mercurio particulado). Además del ión Hg^{2+} , el mercurio puede encontrarse en forma mercurial Hg_2 , Hg_2^+ o metálica Hg^0 . En

realidad, en el medio acuático existen además determinadas bacterias capaces de reducir el ión Hg^{2+} a Hg^0 , el cual escapa a la atmósfera o bien sedimenta una vez absorbido sobre partículas sólidas (Figura 13).

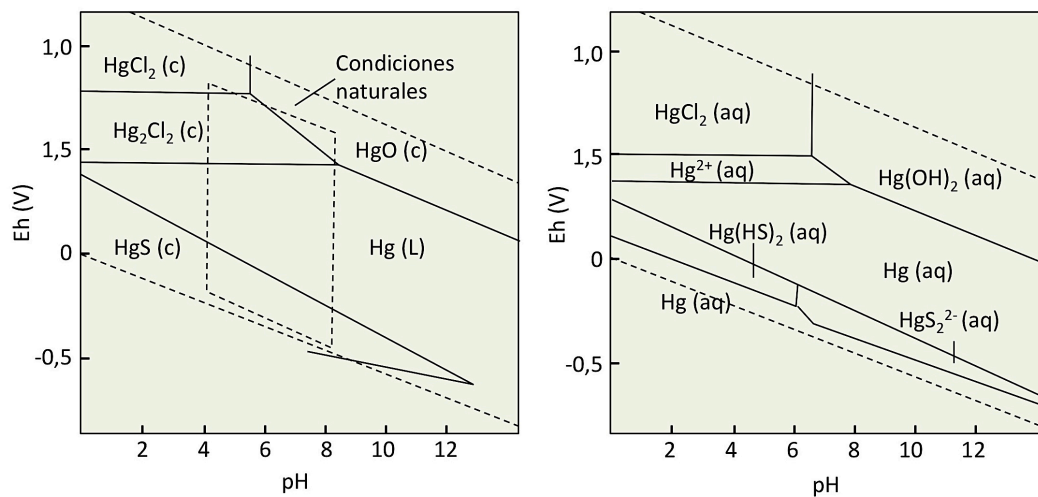


Figura 13. Estabilidad de las distintas especies de mercurio en medio sólido y acuoso.

En las zonas anóxicas del reservorio y bajo la presencia de iones S^{2-} , se forman compuestos complejos con el ión Hg^{2+} , e incluso puede llegar a precipitar como HgS . Otras bacterias son capaces de transformar el mercurio iónico a metil y dimetilmercurio: HgCH_3^+ , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, respectivamente, tanto en la zona óxica como en la anóxica. De cualquier manera el proceso puede ser explicado de una manera simple a través del siguiente proceso: ingestión de Hg^{2+} y posterior excreción de HgCH_3^+ por parte de la bacteria (Hamdy y Noyes, 1975) (Figura 14).



Figura 14. A la izquierda, la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* (cepa ND132) que puede transformar mercurio elemental en metilmercurio; a la derecha, la profesora de investigación Cindy Gilmour estudiando como las bacterias anaeróbicas de humedales producen metilmercurio (Minogue, 2011a,b).

Este proceso genera a su vez otra vía de escape del mercurio hacia la atmósfera, ya que el dimetilmercurio es muy volátil. El ión HgCH_3^+ permanece estable en el medio acuoso. Una característica de este ión es que es fácilmente transferido a los organismos vivos, acumulándose en los animales superiores a través de la cadena trófica, como se ha observado en el Distrito de Almadén (Higuera et al., 2006) (Figura 15).



Figura 15. El Arroyo Azogado (Distrito de Almadén). Record mundial de metilmercurio en aguas de distritos mineros. Los valores altos del Arroyo Azogado que llegan hasta 30 ng l^{-1} constituyen el máximo valor medido para este compuesto en aguas de áreas mineras a nivel mundial (Gray et al., 2004). Tomada de Oyarzun et al. (2011).

Normalmente el mercurio se encuentra en concentraciones muy bajas ($\mu\text{g l}^{-1}$) en las aguas naturales. Esto supone un reto a la hora de realizar la toma de muestras, el tratamiento de las mismas y los procedimientos analíticos para la determinación de mercurio en muestras medioambientales, (USEPA, 2002).

1.5. El mercurio en Almadén

El distrito minero de Almadén (Figura 16) constituye la mayor concentración natural de mercurio en el mundo (Saupé, 1990; Higuera et al., 2000a,b; Hylander y Meili, 2003). Por esta razón el distrito es conocido por ser una de las zonas más contaminadas con mercurio, tanto mediante fuentes naturales como antropogénicas (Higuera et al., 2003; Higuera et al., 2006). Esto supone un claro perjuicio para el medio ambiente y la salud humana, como ya ha sido demostrado en otros estudios acerca del distrito (Ferrara et al., 1998; Berzas Nevado et al. 2003; Fernández Martínez y Rucandio, 2003; Gray et al., 2004; Higuera et al., 2006; Higuera et al., 2010).

El distrito de Almadén se localiza en la zona central-sur de España (Figura 16) y en total a lo largo de su historia ha producido del orden de un tercio del mercurio total producido por la humanidad (Higuera et al., 2003; Higuera et al., 2006). El distrito incluye una larga serie de minas con una asociación mineral simple formada principalmente por cinabrio (HgS) y en menor medida pirita (FeS_2).

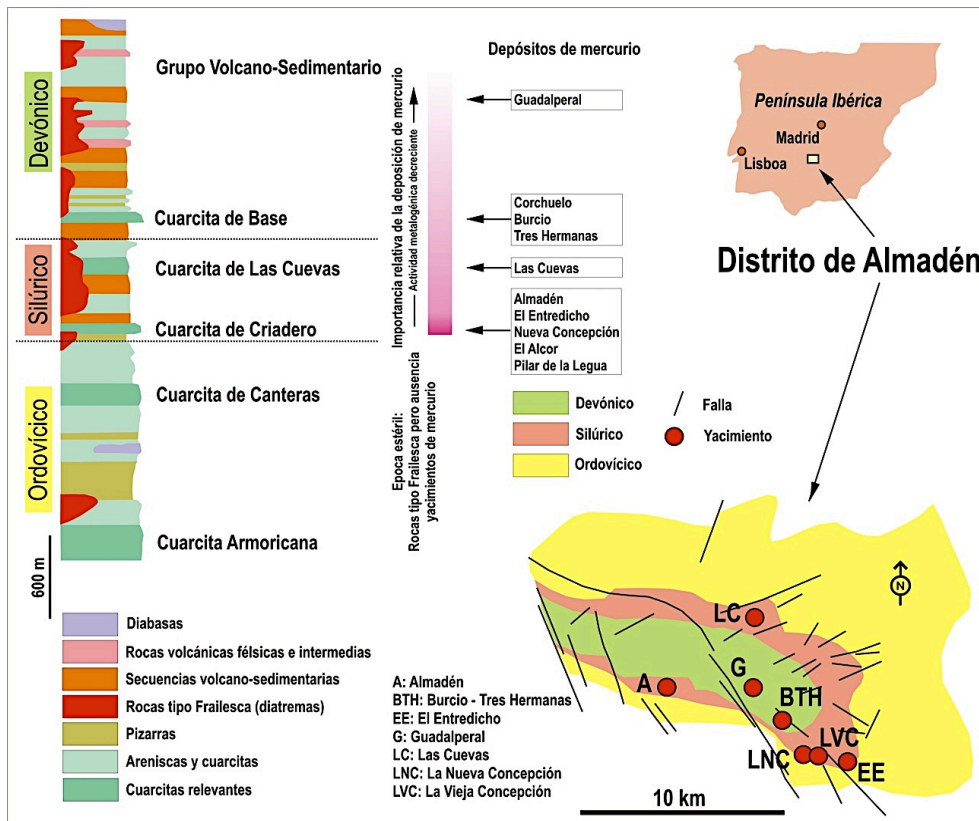


Figura 16. Localización del distrito de Almadén, mapa geológico, columna y yacimientos de mercurio. Procedencia: Roberto Oyarzun.

El depósito mejor conocido es el de Almadén, que junto con la mina de El Entredicho representan la mineralización clásica del distrito. El mineral de mercurio ha sido extraído en el distrito durante más de 2000 años, y existen referencias de Plinio El Viejo que mencionan el área como el mejor productor del bermellón que se empleaba para teñir las togas de los patricios romanos. La mina de Almadén ha estado activa desde los tiempos de los romanos hasta hace poco años sin interrupciones salvo las ocasionadas por desastres propios de la minería como incendios o inundaciones o por factores externos como guerras (Higuera et al., 2003; Higuera et al., 2006). La explotación de las minas de Almadén durante más de 2.000 años ha ocasionado en el distrito numerosos impactos ambientales en aguas, suelos, plantas, animales y humanos.

1.5.1. Marco geológico y yacimientos del Distrito Minero de Almadén

El distrito minero forma parte del sector meridional de la Zona Centroibérica del Macizo Hespérico (Hernández et al., 1999; Higuera et al., 1999). Se caracteriza por la presencia de una sucesión paleozoica fundamentalmente detrítica, afectada por las deformaciones tectónicas propias de la orogenia Hercínica⁴, de forma que el Distrito coincide a grandes rasgos con una unidad geológica y tectónica, con determinadas características diferenciales conocida como el Sinclinal de Almadén. El basamento de los materiales paleozoicos del Distrito consiste en una sucesión basal pre-ordovícica detrítica denominada “Complejo Esquisto-Grauváquico”, de edad Precámbrico superior, que en determinadas secciones puede ser subdividida en dos conjuntos separados por una discordancia angular. La edad del más alto de estos dos subconjuntos podría alcanzar el Cámbrico inferior. Por encima de estos materiales, y en discordancia angular y erosiva, se localiza la sucesión Paleozoica, también de carácter eminentemente detrítico, que se puede subdividir en una serie de Formaciones de edades comprendidas entre el Arenigiense (Ordovícico Inferior) y el Fametiense (Devónico Superior), siendo la sucesión prácticamente continua e ininterrumpida, con la excepción del Devónico Medio, que no está representado (Figura 16) (Higuera et al, 2000).

Además de los materiales detríticos mayoritarios en la sucesión, en la misma se encuentran representadas rocas ígneas, fundamentalmente máficas, de carácter volcánico y sub-volcánico (basaltos y diabasas), junto con otras minoritarias de carácter más diferenciado (andesitas, traquitas y riolitas) (Higuera et al, 2000^{a y b}). Una variedad importante desde el punto de vista minero son las diatremas de composición basáltica, que reciben el nombre local de “Roca Frailesca” (Figuras 16, 17). Estas rocas constituyen cuerpos de dimensiones decamétricas y por lo general

⁴ La orogenia hercínica o varisca se produjo entre finales del Devónico y la parte inferior-media del Carbonífero. Su característica principal fue la unión de todas las masas continentales en un único supercontinente denominado Pangea.

En las zonas donde los continentes colisionaron se estima que se debió de formar una cordillera de similar altitud al actual Himalaya.

La orogenia hercínica en la Península Ibérica dio lugar a la mayor parte de las rocas ígneas que hoy afloran en el Oeste y Noroeste peninsulares, así como al metamorfismo regional que afecta a las preexistentes. El oeste peninsular desde Galicia hacia el Sur, el centro de Portugal y Extremadura fueron el núcleo del orógeno, siendo sus extremos zonas hoy sumergidas en el Atlántico al oeste, Asturias, el oeste de Castilla y León y al este Madrid.

aparecen estrechamente ligadas espacialmente a los yacimientos de mercurio, si bien no son exclusivas de éstos, apareciendo ocasionalmente en otros puntos del área del sinclinal, en tramos del Ordovícico, Silúrico y Devónico (Figura 16).

La tectónica que afecta al conjunto estratigráfico corresponde a la orogenia Hercínica, y produce un plegamiento general de directriz ENE-WSW con ligera vergencia al norte, tras el que se produce una deformación frágil que origina varios juegos de fallas y zonas de cizalla, entre las que destacan las de alto componente de desgarre y dirección NNE-SSW. Las mineralizaciones de mercurio pertenecen a dos grandes tipos: estratoligadas en la Cuarcita de Criadero, y netamente discordantes en diversas unidades, denominados respectivamente “Yacimientos Tipo Almadén” y “Yacimientos Tipo Las Cuevas” (Hernández et al., 1999; Higuera et al., 1999).

- **Yacimientos Tipo Almadén** (Figura 17): se trata de impregnaciones de cinabrio en rocas cuarcíticas, con contenidos en mercurio del orden del 5 al 10%, si bien puntualmente pueden llegar a ser más altos. Junto con el cinabrio encontramos algo de pirita, siempre en proporción baja. En el yacimiento o su entorno inmediato encontramos siempre rocas magmáticas básicas fuertemente alteradas, por lo general con muy altos contenidos en carbonatos junto con otros minerales como clorita, mica crómica (fuchsita), talco, o sílice microcristalina (ópalo). El tamaño de estos yacimientos es variable: el mayor (Almadén), tenía unas reservas iniciales próximas a 8 millones de frascos, esto es unas 400.000 toneladas⁵.

⁵ 1 frasco de mercurio tiene 2,5 litros de capacidad y un peso de 3,5 kg.

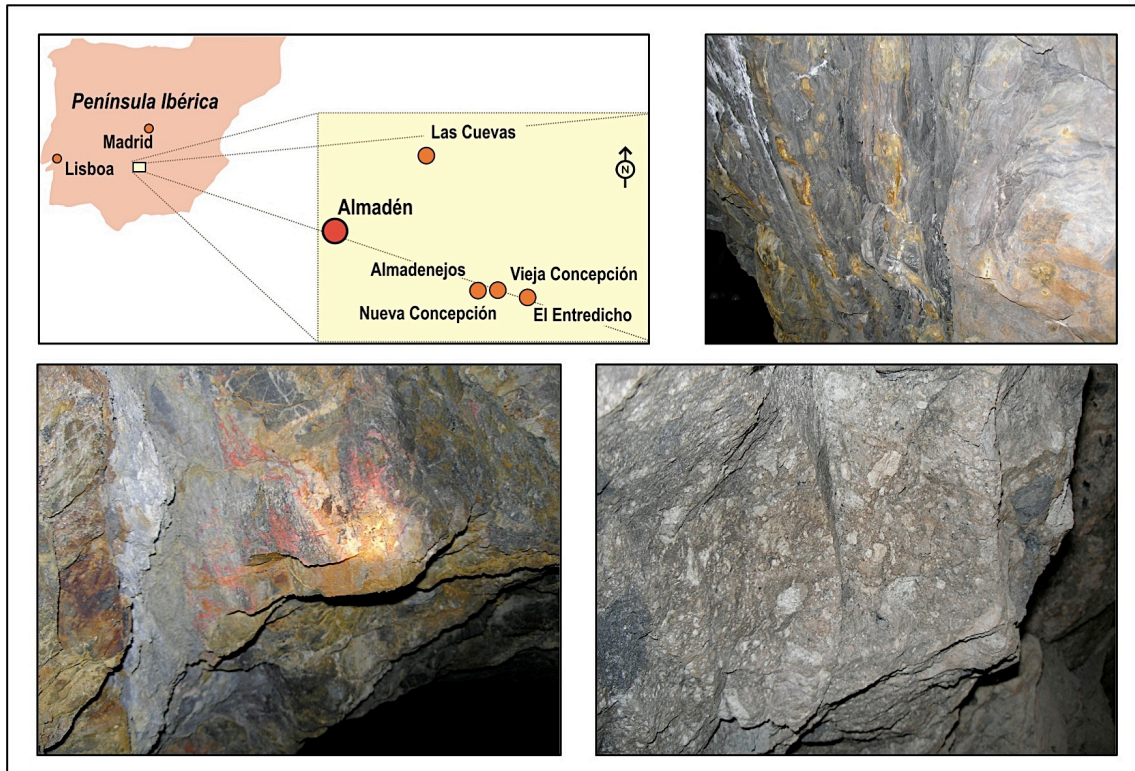


Figura 17. Arriba izquierda, localización de Almadén; derecha, pizarras con oxidaciones. Abajo izquierda, Cuarcita de Criadero con cinabrio; derecha, la roca Frailesca.

- **Yacimientos Tipo Las Cuevas** (Figura 18): se trata de mineralizaciones controladas por fracturas y reemplazamientos. La mineralización de cinabrio se encuentra en forma de cuerpos de reemplazamiento de formas variadas en el detalle, con predominio de rellenos de redes de fractura más o menos complejas cuando encaja en rocas detríticas o cuarcíticas y sustituciones generalizadas de las litologías volcánicas. Cabe destacar además la relación espacial clara con cuerpos de diatremas (frailesca) en estos yacimientos. El cinabrio suele ir acompañado de altas cantidades de pirita. El tamaño de los yacimientos menores varía desde el nivel de simples mineralizaciones inexplorables, hasta el de los yacimientos de Las Cuevas o La Nueva Concepción, con reservas explotadas del orden de los 250.000 frascos.

1.5.2. La mina de Las Cuevas

La mina de Las Cuevas es el cuarto yacimiento en importancia del distrito minero de Almadén, por detrás de la mina de Almadén, El Entredicho y La Nueva Concepción. Las Cuevas poseía unas reservas iniciales de 135.000 frascos.

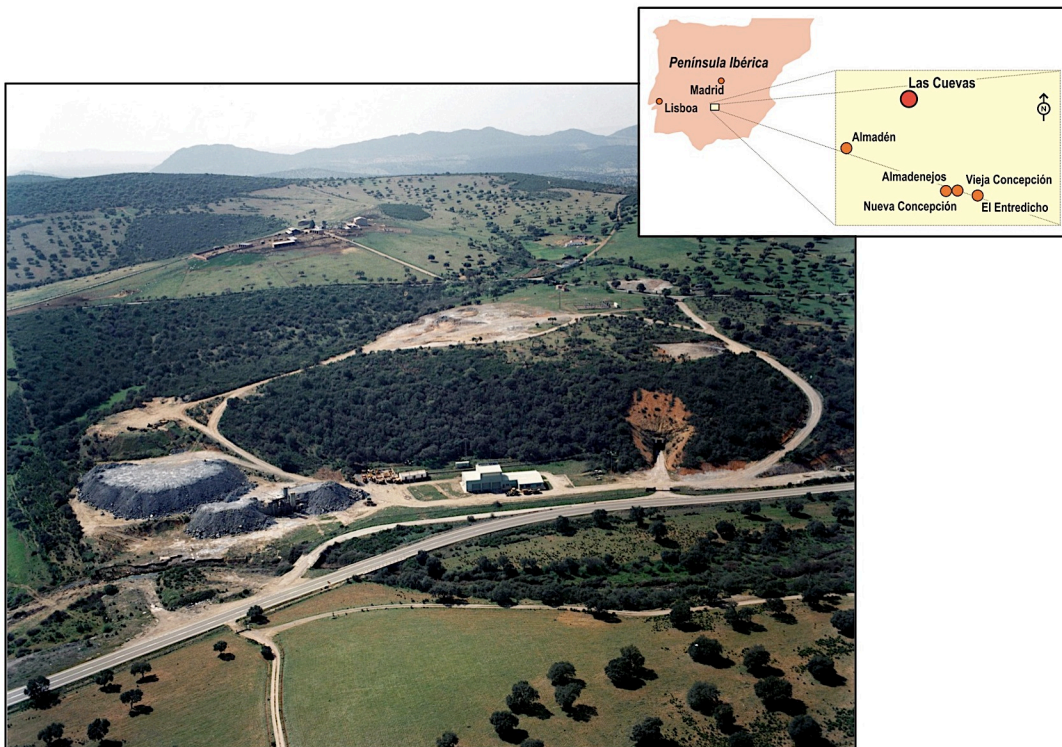


Figura 18. Localización de la mina de Las Cuevas e instalaciones mineras antes de los trabajos de restauración ambiental llevados a cabo a comienzos de los años 2000's.

El yacimiento de Las Cuevas fue explotado por los romanos y redescubierto en 1774 durante una campaña realizada para la búsqueda de nuevos yacimientos, junto a la mina de La Nueva Concepción que fue descubierta en 1779.

Se trata de un yacimiento con características geológicas muy diferentes a las minas de Almadén y El Entredicho (Higueras et al., 1999), es el único yacimiento del distrito que se localiza en el flanco norte del sinclinal de Almadén. Al contrario que en las otras minas la mineralización no se encuentra asociada a las cuarcitas sino que se encuentra, mayoritariamente en rocas volcánicas. La deformación tectónica en el yacimiento de

Las Cuevas es muy importante y parece controlada por una zona de cizalla. Por último la alteración que presentan las rocas volcánicas es compatible con una alteración hidrotermal acida, lo que produce la lixiviación de los elementos más móviles de estas rocas.

1.5.3. El Cerco de Almadenejos

El distrito minero de Almadén presenta una fuerte contaminación por mercurio. La razón para esta es doble. Por una parte, las actividades mineras y metalúrgicas llevadas a cabo en el distrito minero de Almadén desde tiempos antiguos (documentados desde la época Romana). Por otra parte, tenemos la dispersión geoquímica secundaria del elemento a partir de los yacimientos (con anterioridad a su descubrimiento y explotación). El mercurio de Almadén se ha dispersado por el medio natural incorporándose a los suelos, las aguas, y algunos organismos (Higuera et al. 2005).



Figura 19. El Cerco de Almadenejos y su localización. En primer plano uno de los antiguos hornos de calcinación tipo Bustamante; al fondo el pueblo y la puerta monumental. Abajo derecha, inscripción conmemorativa en el cerco del comienzo de las obras en 1756.

Esta contaminación resulta particularmente notable en el denominado “Cerco de Almadenejos” (Figuras 19, 20) (Cuadro 4), donde se encuentran en la actualidad las concentraciones más altas de mercurio en suelo y aire (Martínez Coronado, 2011).

El proceso es debido a que durante los siglos XVII al XIX se utilizaron allí los llamados hornos de xabecas o de Bustamante en los cuales calentaban el cinabrio para la extracción del mercurio de manera poco efectiva y muy poco segura.

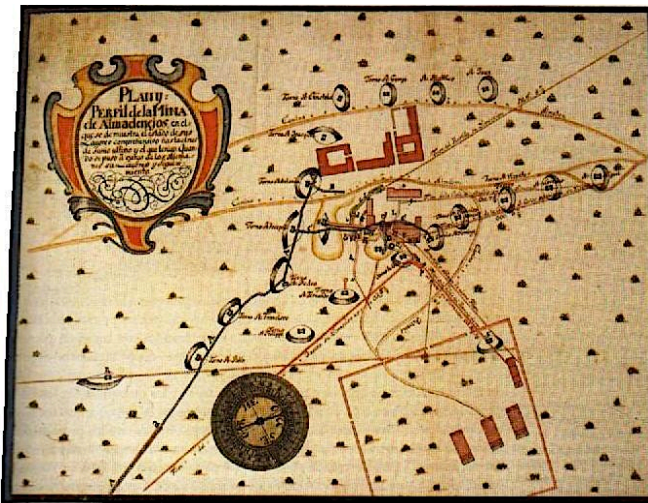


Figura 20. Planta de la Mina de Almadenejos “en el que se demuestra el estado de sus labores comprehensivo hasta el mes de junio último y el que tenían cuando se puso a cargo de los alemanes su laboreo y seguimiento”.

Actualmente el cerco de Almadenejos es usado como recinto para animales (ganadería porcina y ocasionalmente otros animales), no obstante existe un proyecto para rehabilitarlo, recuperar los 6 hornos de Bustamante (aunque solo quedan 5) y solucionar el problema de los suelos contaminados pavimentando

Cuadro 4

“En plena crisis de las de las minas de Almadén, en octubre de 1696, es nombrado Superintendente de las minas de mercurio Miguel de Unda y Garibay, quien no comenzará a ejercer su cargo hasta febrero de 1697. El nuevo Superintendente se mostro no solo activo y eficaz sino afortunado, ya que en 1699 se habían descubierto tres nuevas minas de gran importancia. Dos de ellas, la Mina del Castillo y la de La Hoya, esta ultima también llamada del Pozo, se hallaron en Almadén; la tercera se descubrió en un pueblo distante de Almadén unos 11 kilómetros, llamado Almadenejos.”

“Al adquirir mayor importancia Almadenejos se construye, entre 1756 y 1759, un cerco o muralla de cal y canto análoga a la que ya existía en Almadén.”

“En 1779, Pedro Sánchez Aparicio descubre la mina Nueva Concepción en Almadenejos, llamada también Concepción de Gilobrerros, que tuvo unos comienzos poco brillantes, hasta que finales de 1794 se localiza un filón de gran riqueza, a unas 30 varas de profundidad.

“...baritel o malacate de la Mina de la Concepción de Almadenejos. En su interior las mulas daban vueltas para subir el mineral arrancado, y era tan tóxica la atmosfera que las mulas debían sustituirse cada pocas horas.”

El baritel de Almadenejos (mina Nueva Concepción) (Figura 17).

Fuente: Agustín de Betancourt y Molina; párrafos del libro “Memoria de las Reales Minas de Almadén” escrito en 1783.

el recinto (Franqueza Cavanillas, 2008).

1.5.1.1. Yacimientos en Almadenejos: La Nueva y La Vieja Concepción.

El yacimiento de La Vieja Concepción (Higueras et al., 2006) es el peor conocido de los de importancia del distrito. Es también el menos importante, con una producción conocida de unos 100.000 frascos. Se localiza justo debajo de la localidad de Almadenejos, centro minero desde el que se realizó la explotación de los yacimientos de Vieja Concepción, Nueva Concepción y Valdezogues. La destilación de mercurio del material procedente de estas minas se realizaba en el Cerco de Almadenejos (Figuras 19, 21). La Vieja Concepción se descubrió en 1699, y fue puesta en explotación en 1701, siendo cerrada por agotamiento de sus reservas en el año 1800, coincidiendo con el descubrimiento y puesta en explotación de La Nueva Concepción. Su principal periodo de explotación se realizó entre los años 1755 y 1783 y sus labores mineras alcanzan una profundidad de unos 230 m.

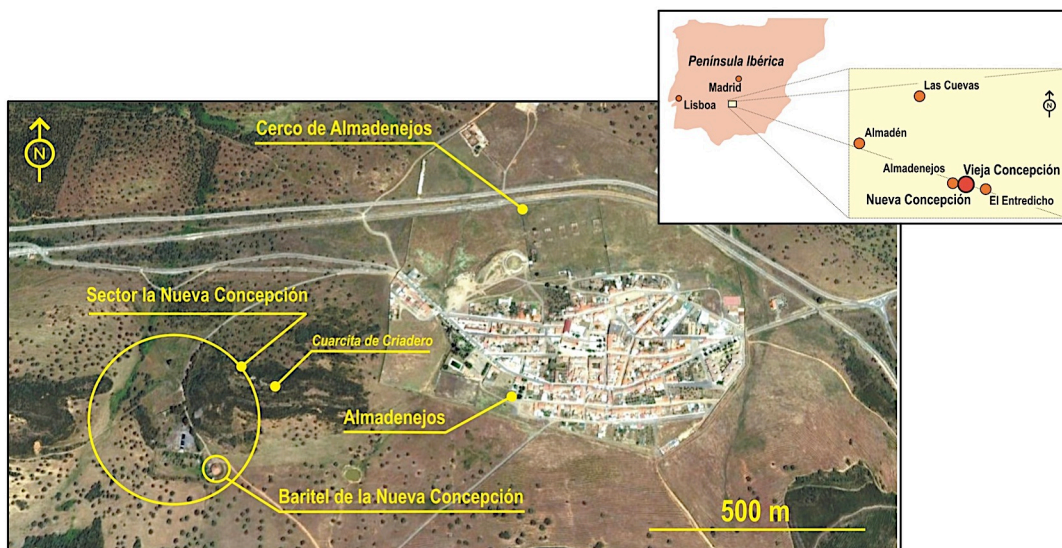


Figura 21. Recuadro, localización de la Nueva y Vieja Concepción. Figura principal, el pueblo de Almadenejos, el Cerco de Almadenejos, la Nueva Concepción, el baritel, y la Cuarcita de Criadero. Imagen Google Earth modificada.

Desde el punto de vista geológico La Vieja Concepción parece ser similar a los yacimientos de Almadén y El Entredicho, si bien la única información de que se

dispone al respecto procede de campañas de investigación minera modernas, que reconocieron mineralización pobre y diseminada en cuarcita de Criadero.

Por su parte la Nueva Concepción es por el volumen de reservas el tercer yacimiento del Distrito, con unos 180.000 frascos producidos desde su puesta en explotación en 1795 y hasta 1945. La mina se sitúa en las inmediaciones de la localidad de Almadenejos (Figura 21), tiene seis plantas, con una profundidad total de 175 m. Su historia es bastante compleja, pues ha estado activa durante varios periodos, y se ha intentado reabrir en varias ocasiones (Higueras et al., 1997).

El yacimiento se descubrió en 1779, época de serios problemas en la producción del distrito, por incendio e inundaciones en las diversas minas que hoy corresponden a la mina vieja de Almadén, y por el inminente agotamiento de La Vieja Concepción (cerrada en el año 1800). En 1795 se comienza su explotación, que duró hasta el año 1861, si bien entre los años 1808 y 1812 no hubo producción, debido a la invasión francesa. Dentro de este periodo se pueden diferenciar dos épocas muy diferentes en cuanto a la producción obtenida: entre 1795 y 1822 se explota la zona más rica del yacimiento, con contenidos superiores al 10% Hg. Por contra, entre 1822 y 1861 se explotan las zonas más profundas, con contenidos inferiores al 5%, que además se van empobreciendo progresivamente. Entre Octubre de 1943 y marzo de 1945 se reabre la mina, para dar una pequeña producción de unos 2000 frascos, debido a la demanda del metal durante la Segunda Guerra Mundial. Entre Febrero de 1961 y Julio de 1967 se recuperan de nuevo las labores de las plantas más profundas, con objeto de realizar una investigación minera detallada del yacimiento, que llevan a cabo Ingenieros del Instituto Geológico y Minero de España (Antonio Almela, Tirso Febrel y Carlos Felqueroso), y el geólogo francés Francis Saupé. Entre 1987 y 1988 se vuelve a desaguar la mina con los mismos fines que en último periodo, realizando el reconocimiento completo de sus labores y su levantamiento geológico los geólogos de Almadén José Luis Crespo Ramón y Pablo Higueras. Por otra parte, entre 1967 y 1989 se llevan a cabo diversos trabajos de investigación minera en superficie (geoquímica, geofísica, sondeos), sin que hasta la fecha se haya podido descubrir mineralización nueva en la zona

Desde el punto de vista geológico, el yacimiento podría corresponder a una mineralización del mismo tipo que Las Cuevas, ya que se han reconocido muestras de mineral de la mina muy similares a las de esa. En cualquier caso, la mineralización encaja en roca volcánica tipo frailesca la que corta a su vez a la Cuarcita de Criadero, en lo referente a su zona más rica, mientras que en profundidad parece corresponder a una diseminación o impregnación en materiales de tipo volcánico o subvolcánico, encajados a su vez en las series situadas estratigráficamente por debajo de la cuarcita de Criadero (Higueras et al., 1997).

1.6. Puertollano (Ciudad Real).

La ciudad de Puertollano (Ciudad Real) se localiza a 40 km al Sur de Ciudad Real y a 80 km al Oeste de Almadén (Figura 22). Pertenece a la comarca de Puertollano y a la Mancomunidad de Valle de Alcudia. Puertollano tiene un clima mediterráneo continental con inviernos fríos y veranos secos y calurosos. Se encuentra a una altitud de 711 msnm⁶ y debido a su particular orografía tiene una fuerte oscilación térmica anual, con bajas temperaturas invernales y altas en verano. Las temperaturas medias anuales oscilan entre los 13 y los 14 grados. Las precipitaciones anuales se sitúan entre los 300 y los 600 mm, produciéndose principalmente en otoño y primavera.

⁶ Msnm: metros sobre el nivel del mar.

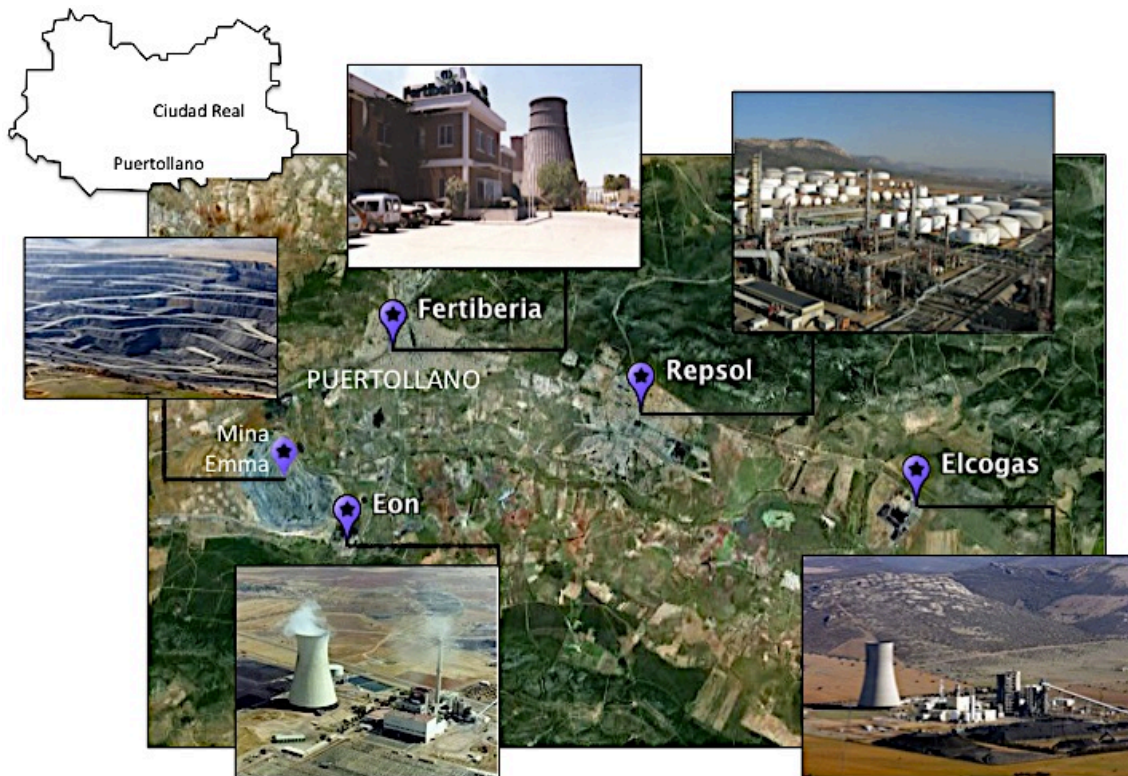


Figura 22. Localización de las principales industrias de Puertollano.

Puertollano es el núcleo industrial más importante de Castilla La Mancha que comenzó hace más de un siglo con la explotación de la cuenca carbonífera de del valle del Ojailén. Actualmente el carbón se extrae únicamente en la mina a cielo abierto Emma, de tipo descubierta, operada por la empresa ENCASUR, y es empleado para producir energía eléctrica. Del carbón la ciudad se ha pasado al petróleo que llega a la ciudad mediante un oleoducto que abastece uno de los complejos petroquímicos más importantes de España: El Complejo Petroquímico de REPSOL-Puertollano. Los principales centros industriales de Puertollano son (Figura 22):

- **Complejo petroquímico de Repsol:** ésta formado por Repsol Química, Repsol Petróleo, Repsol Butano y Fertiberia. Comenzó en 1942 a partir de la Empresa Nacional Calvo Sotelo, que generaba carburante a partir de las pizarras bituminosas. Actualmente es el único complejo petroquímico de España que produce toda la gama de productos del petróleo: combustibles, lubricantes y productos de base petroquímica. Tiene una capacidad de

destilación de crudo de 7,5 millones de toneladas al año (AOP, 2008). Ocupa un área de 430 hectáreas y se divide en:

- Instalaciones de refino: producen combustibles como gasolinas comerciales con diversos octanajes, gasóleos para vehículos y gasóleo para calefacción, fuel-oleo para uso industrial y carburantes de avión. También producen coque de petróleo.
 - Química: se producen monómeros y polímeros para la producción de derivados plásticos.
 - Lubricantes .
 - Asfaltos.
 - Butano y propano.
- **Central termoeléctrica de ciclo combinado de Elcogas:** produce electricidad a partir de carbón y residuos de petróleo. La Central es operativa desde 1997 y las principales empresas que forman la sociedad Elcogas son: Endesa, Electricité de France, Iberdrola y Sevillana de Electricidad, junto a empresas eléctricas de Alemania, Portugal, Italia y Reino Unido.
- **Fertiberia:** es una fábrica de fertilizantes nitrogenados que inició su actividad en la década de 1950. Este complejo cuenta con silos para el almacenamiento de abono.
- **Central Termoeléctrica de Eón Generación:** instalada en Puertollano en los años 50 para aprovechar el carbón de la cuenca minera y producir energía eléctrica para abastecer la demanda nacional.
- **Gaseoducto de gas natural:** por Puertollano pasa también el gaseoducto que trae gas natural desde el Magreb.
- **Cuenca minera carbonífera del valle del Ojalén:** la cuenca minera de Puertollano fue descubierta en 1873 y se explotó por minería subterránea hasta 1975, a partir de entonces la explotación se realizó principalmente a

cielo abierto y actualmente corre a cargo de la Empresa Nacional de Carbones del Sur (ENCASUR), filial de Eon, la propietaria de la central termoeléctrica. La cuenca tiene una superficie de 15 km de longitud y 4 de anchura (Figura 23) y data del periodo Carbonífero (Estefaniense) por lo que su edad es de unos 280 millones de años

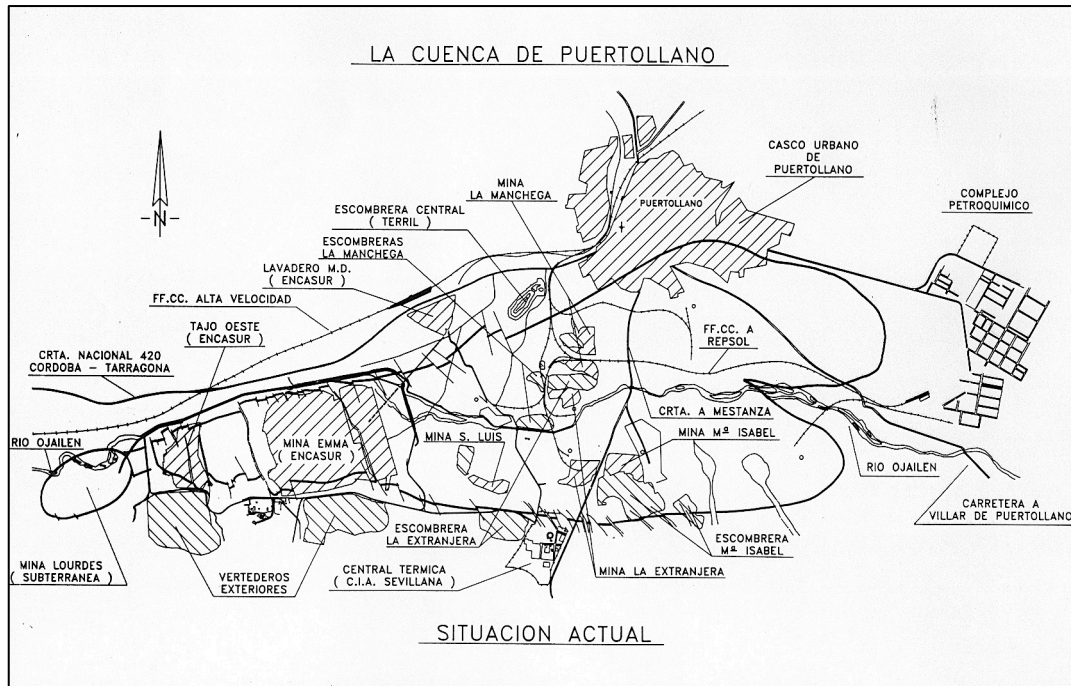


Figura 23. Cuenca de Puertollano. Fuente: ENCASUR. 1992.

1.7. Monte Amiata (Italia).

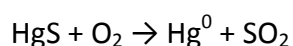
El complejo silíceo de Monte Amiata (1770 m.s.n.m.), consistente en una sucesión de rocas dacíticas, riódacíticas y olivínicas que contienen enclaves máficos, está localizado en el sur de Toscana (Italia central, Figura 24) y se formó hace 300-190 m.a. (Ferrari et al., 1996). La actividad remanente de esta actividad volcánica, relacionada con el emplazamiento de un cuerpo magmático durante el Plioceno (Acocella, 2000), se expresa actualmente como emergencias hidrotermales que descargan principalmente en los sectores noreste y suroeste de Monte Amiata (Minissale et al., 1997; Frondini et al., 2009; Tassi et al., 2009). La gran cantidad de fuentes termales, depósitos travertínicos y emisiones de gases representan un atractivo turístico y científico

(Vaselli et al., 2011). Además, existen emplazados dos reservorios geotérmicos bifásicos a 500-1000 y >3000 metros de profundidad respectivamente que están siendo utilizados para la producción de energía eléctrica por la empresa ENEL, en Piancastagnaio (Figura 24) y Bagnore (SO de Monte Amiata).

Otra peculiaridad del área es la metalogenia de Hg-Sb, muy similar a otras caracterizadas en la región de Toscana. De acuerdo con Tanelli (1983), Dini et al. (1995,2001) y Regoli y Berni (2001), la génesis de estas mineralizaciones se relaciona con un complejo proceso de movilización de Sb y Hg procedente de filitas Paleozoicas del Oligoceno tardío- Mioceno, mientras que durante el Plioceno-Pleistoceno, el antimonio y mercurio sufrieron una segunda movilización que produjo en Monte Amiata los depósitos epitermales de clase mundial de Hg. Este proceso de movilización/deposición está activo hoy en día (Morteani et al., 2010). Los fluidos mineralizadores percolaron a través de planos de falla que actuaron como conductos estructurales.

El mercurio en el distrito minero de Monte Amiata aparece como cinabrio (HgS) y fue explotado desde tiempo de los etruscos (Strappa, 1977; Barghigiani y Ristori, 1994; Ferrara et al., 1991). De todos modos, fue en la segunda mitad del siglo XIX cuando la producción de mercurio se incrementó abruptamente y en 1925 se produjeron más del 50% de la producción mundial de mercurio en ese momento en el área de Monte Amiata (Cipriani y Tanelli, 1983) y un 70% de este provenía del distrito de Abbadia-San Salvatore. Ferrara et al. (1998) estimaron que desde 1860 a 1980, cuando todas las minas de mercurio fueron cerradas definitivamente, se produjeron más de 100.000 toneladas de Hg en el distrito minero de Monte Amiata, lo que lo sitúa como el cuarto en producción a escala mundial (Rimondi et al., 2012).

Las áreas activas e inactivas de extracción minera de Hg contribuyeron a la dispersión de este elemento tóxico en el medioambiente. La extracción de mercurio líquido procedente de cinabrio se llevó a cabo en hornos rotatorios principalmente, donde la reacción con O₂ produjo dióxido de azufre:



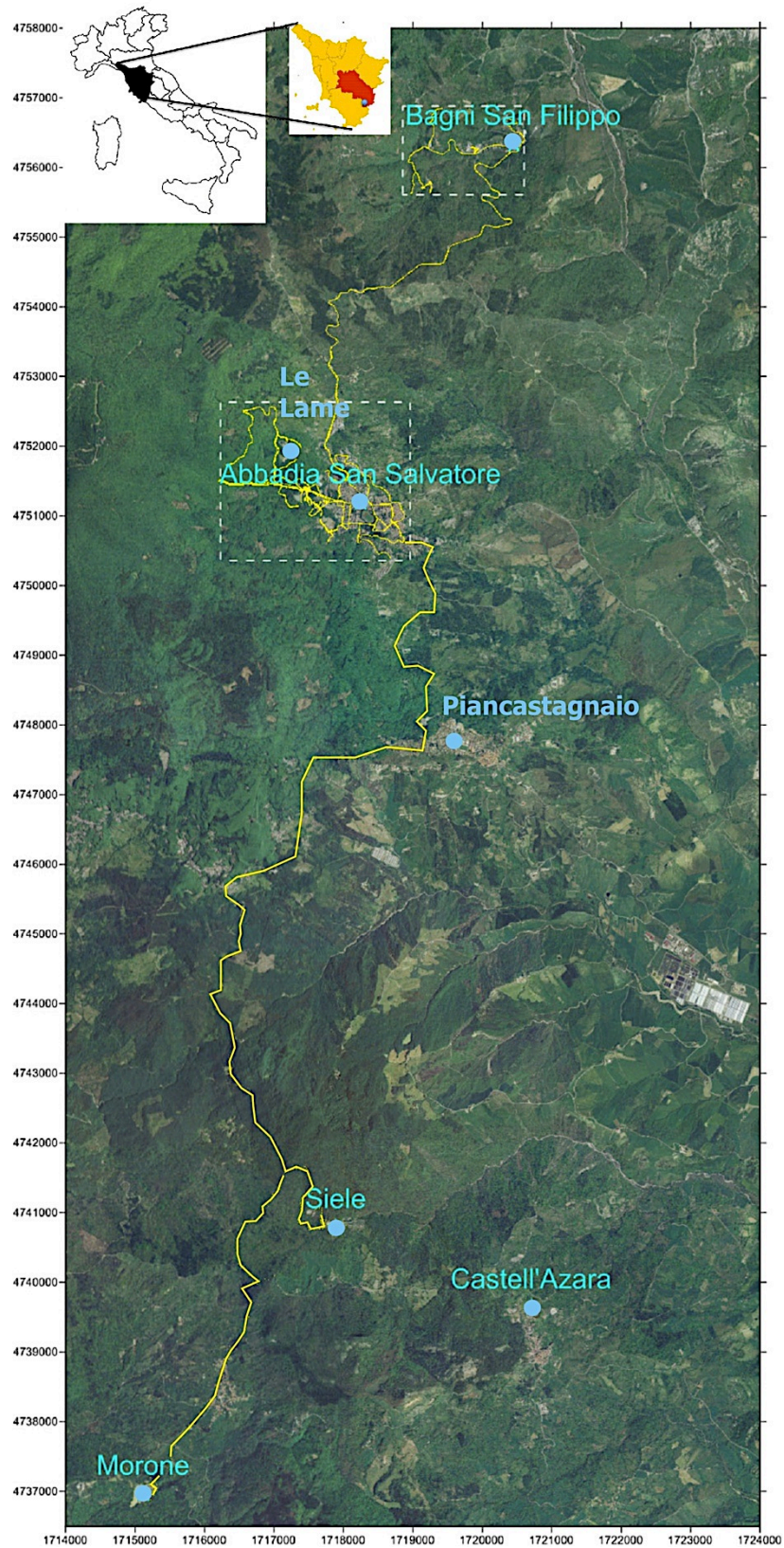


Figura 24. Localización del área de estudio. Los recuadros de puntos amarillos representan la localización de los sistemas hidrotermales de Abbadia San Salvatore y Bagni-San Filippo. Las líneas amarillas representan la ruta de medición de mercurio atmosférico.

En Abbadia San Salvatore la actividad minera se desarrolló en un área de 65 hectáreas de superficie e incluyó alrededor de 90 edificios y estructuras mineras. Actualmente la zona está en pleno proceso de remediación medioambiental, emprendida en el año 2011, aunque la limpieza de las áreas contaminadas por mercurio aún está pendiente.

El trabajo realizado en éste área tenía por objetivo poner al día el conocimiento de los contenidos de mercurio atmosférico (GEM) en las zonas mineras (dentro y fuera de los edificios) de Abbadia San Salvatore y alrededores, incluyendo algunos ejemplos de descargas geotérmicas de líquidos y gases. Se pretendía aplicar las metodologías ya ensayadas con éxito en el transcurso de los trabajos de la presente Tesis para la obtención de mapas de isocontenidos de GEM en las zonas urbanas y mineras de Abbadia San Salvatore con el objetivo de que fueran útiles en el diseño y realización del plan de restauración ambiental de la zona.

1.8. Objetivos

Teniendo en cuenta todo lo anterior, los objetivos principales del presente trabajo de Tesis son:

- Caracterizar la presencia en la atmósfera de mercurio gaseoso, mercurio reactivo y mercurio ligado a partículas tanto en un ambiente minero como industrial: el distrito minero de Almadén y la ciudad de Puertollano respectivamente. Evaluar su evolución diaria, mensual, anual y plurianual.
- Estudiar el impacto de suelos altamente contaminados como foco de emisiones de mercurio gaseoso utilizando como caso de estudio el área minero-metalúrgica de Almadenejos.
- Evaluar el impacto del abandono de las actividades minero-metalúrgicas en un área con procesos de restauración finalizados como el distrito minero de Almadén y en una zona en la que aún no han comenzado estos procesos de remediación como Abbadia San Salvatore (Italia).
- Caracterizar los mecanismos de transformación y transporte de mercurio gaseoso en Almadén y Puertollano, dos localidades con claras diferencias en cantidad y composición de agentes oxidantes en la atmósfera.

2. MATERIALES Y MÉTODOS



Recogida de muestras en Almadenejos. Distrito Minero de Almadén.

2.1. Antecedentes generales: atmósfera y suelos

A continuación se detallan las metodologías utilizadas en esta investigación. Aunque el énfasis ha sido puesto en el tema mercurio atmosférico y su especiación, también presentamos datos sobre mercurio en suelos aunque de manera restringida al Cerco metalúrgico de Almadenejos. Comenzaremos con el estudio de mercurio atmosférico, que se realizó desde septiembre de 2007, en distintas localidades que incluyeron Almadén, Las Cuevas, Puertollano y Monte Amiata (Italia). Para ello se empleó un *Tekran* modelo 2537B, que se usó junto al sistema de especiación modelo 1130A. Para las mediciones de mercurio gaseoso en aire también se empleó un equipo *Lumex RA915+*, este equipo se empleó también, junto con un analizador portátil elemental por Fluorescencia de Rayos X *OXFORD Instruments X-MET3000TX* para el análisis de suelos. Además se controlaron los parámetros meteorológicos con una estación *Davis Vantaje Pro 2*, se midió el ozono mediante un analizador de *Ozono ML®9810B* y se empleó un captador de alto volumen *CAV-A/mb* y el equipo *AMA 254 Mercury Analyzer* para la obtención y análisis de filtros de partículas respectivamente. Las características técnicas y modo de empleo de los aparatos utilizados se detallan a continuación.

2.2. Tekran

2.2.1. El analizador de mercurio vapor modelo 2537B

El modelo 2537B de Tekran (Figura 25, Tabla 2) es un analizador de mercurio vapor que realiza un análisis continuo del total de mercurio que se encuentra en el aire en niveles incluso inferiores a los ng Hg m^{-3} , es decir pg Hg m^{-3} . Las especificaciones del equipo se muestran en la tabla siguiente:

Limites de detección (para 7,5 litros de muestra)	< 0,1 ng m ⁻³
Rango	0,1 - 10.000 ng m ⁻³
Linealidad	2%
Caudal	0,5 - 1,5 LPM
Ciclo de muestra	2,5 - 20 min.
Tiempo de subida > 95%	Dentro de un ciclo
Tiempo de caída > 95%	Dentro de un ciclo
Tiempo de calentamiento	15 min.

Tabla 2. Especificaciones del Modelo 2537B.

El instrumento toma muestras del aire y lo atrapa en una trampa de vapor, en la que se encuentra un cartucho que contiene oro ultra puro que se amalgama con el mercurio. La amalgama de mercurio es desorbida térmicamente, detectada y cuantificada usando un espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío (CVAFS). El equipo contiene dos trampas de vapor que se usan alternadamente, una atrapando la muestra y otra desorbiendola lo que permite medidas continuas.



Figura 25. Tekran modelo 2537B. Analizador de mercurio vapor.

2.2.1.1. Características técnicas

El modelo 2537B es controlado mediante un microprocesador integrado que permite un amplio rango de medidas. El instrumento se controla mediante 16 botones y una pantalla LCD situados en el frontal del equipo. El software del equipo permite alterar los parámetros de medición permitiendo adaptarlo a la situación en que se encuentre.

Para controlar el flujo de muestra a través de las trampas se emplea un medidor de flujo (MFM). El microprocesador integra el flujo de muestra durante todo el tiempo para proporcionar al equipo el volumen de aire medido en cada muestra.

El instrumento tiene un mecanismo por el cual el mercurio residual es desorbido desde el oro en el cartucho antes de ser usado para cualquier análisis. Este procedimiento se pone en marcha automáticamente en cada cartucho antes de llevarse a cabo una calibración o analizar. Además el equipo se programa para que realice una limpieza cada pocos ciclos para eliminar el “efecto memoria” asociado a los filtros de oro.

El equipo puede además calibrarse mediante una inyección manual con una fuente de permeación externa.

2.2.1.2. Modo de empleo

Como este equipo puede emplearse por separado o junto con la Unidad de especiación (Modelo 1130) (Figura 26), dispone de varios programas que lo controlan en función del uso para el que se emplee.

- **Modo medir vapor:** con este programa el equipo solo emplea la unidad de medición de vapor, dando un resultado cada 900 segundos. De este modo los datos de mercurio vapor coinciden en tiempo con los datos meteorológicos y los datos de ozono.
- **Modo medir vapor y especies de mercurio:** este programa se emplea junto al Modelo 1135. En este caso el equipo toma una muestra durante 30 min. analiza el mercurio vapor durante los siguientes 30 min. y en los últimos 30 min. analiza el mercurio reactivo y el particulado.

2.2.2. Modelo 1130: unidad de especiación

El modelo (o “Unidad” como llamaremos de aquí en adelante) 1130 (Figura 26) contiene el sistema de especiación que junto a la unidad anterior (2537B, analizador de mercurio vapor) permite medir simultáneamente mercurio elemental (Hg^0) y mercurio gaseoso reactivo (RGM) (Hg^{2+}) en el aire. La mayor parte del mercurio presente en el aire se encuentra en su forma elemental y solo una pequeña parte es mercurio reactivo; no obstante esta pequeña parte tiene una gran importancia debido a la elevada toxicidad de esta especie y los problemas ambientales derivados que genera esta forma iónica del mercurio. El mercurio reactivo se encuentra en un porcentaje mucho mayor que en aire cuando se produce deposición, ya sea por vía seca o por vía húmeda.

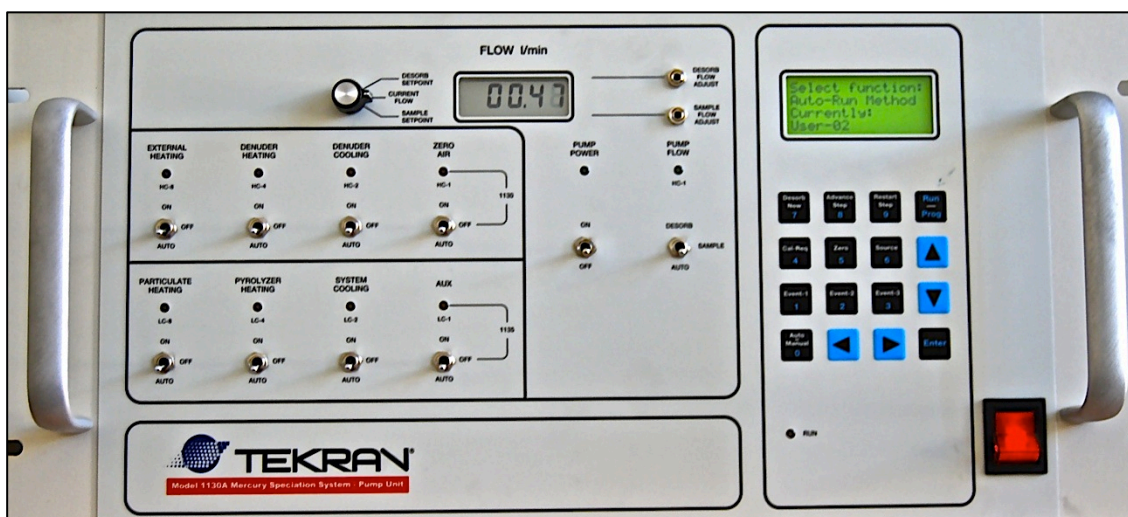


Figura 26. Tekran unidad 1130A: unidad de especiación.

Esta unidad opera también junto con la 1135, que es la unidad de mercurio particulado (descrito en el siguiente apartado) y que permite que junto con el mercurio elemental y el reactivo se pueda medir también simultáneamente el mercurio contenido en la fracción fina TPM 2,5 ($< 2,5 \mu\text{m}$) de las partículas suspendidas en el aire.

2.2.2.1. Principios de la operación

La unidad 1130 usa un proceso desarrollado y patentado por Tekran. Este proceso (Figura 27) permite la captura del mercurio reactivo al mismo tiempo que deja pasar el mercurio elemental. Durante la fase de absorción de muestra la unidad 2537B realiza medidas de mercurio elemental y durante la fase de desorción el denuder (Figura 27) es inundado de “aire cero” (aire limpio de mercurio) y calentado. El denuder es un dispositivo empleado para la recogida y análisis de elementos en fase gaseosa, en este caso mercurio, empleando para ello una solución que impregna las paredes del denuder de cloruro potásico, en el cual queda atrapado el mercurio para después ser liberado y analizado. El mercurio reactivo que había permanecido atrapado durante la fase de absorción es termalmente desorbido y reducido a su forma elemental, en este momento en la unidad 2537B, que en la fase anterior había medido el mercurio elemental, puede ahora medir el mercurio reactivo. El proceso de desorción regenera el revestimiento del denuder al calentarlo para la siguiente medición.

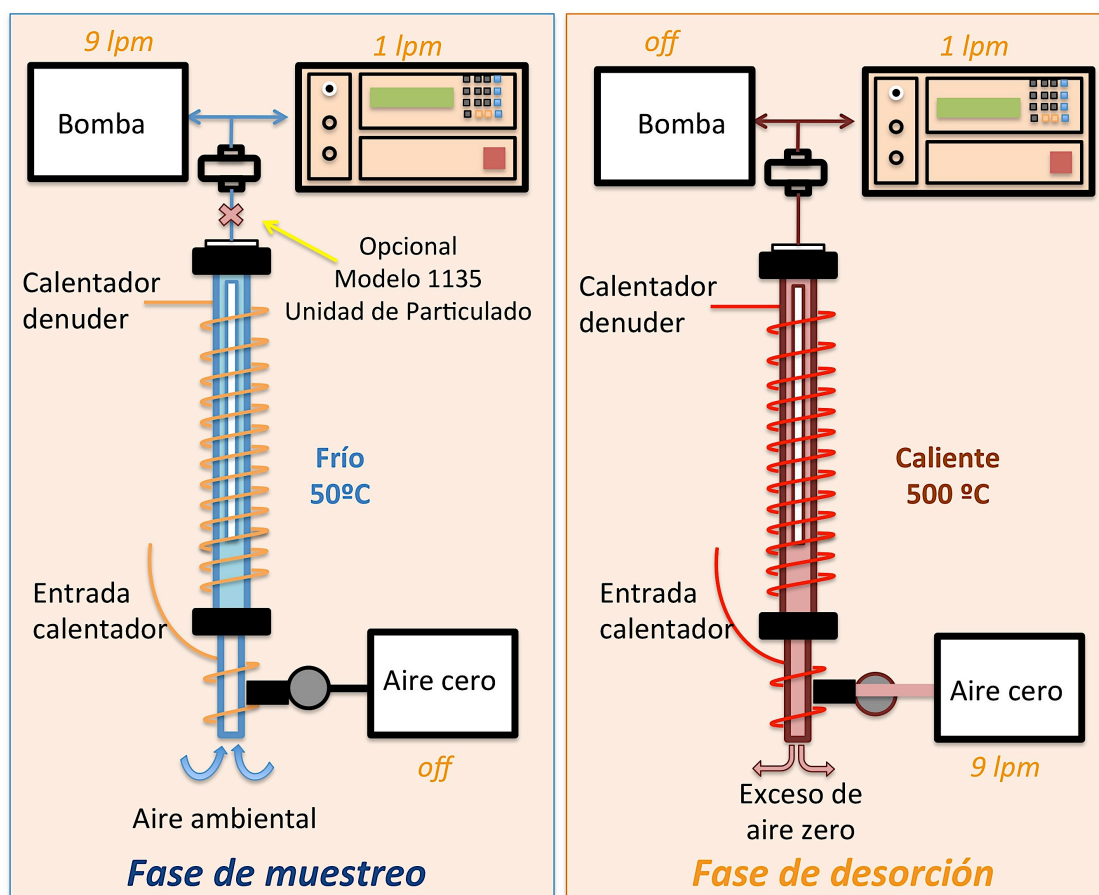


Figura 27. Esquema de las fases de muestreo y desorción de la unidad (modelo) 1130.

El sistema Tekran de análisis tiene varios módulos, indicando aquí que un “módulo” es cada una de las cajas que componen el aparato y que realizan una función por separado. El equipo tiene dos módulos principales:

- El módulo o unidad de vapor que mide mercurio gas.
- El modulo de especiación que mide mercurio reactivo (RGM) y particulado (TPM).

El aparato 1130 se usa de forma conjunta con el 1135 (unidad de especiación) y con el 2537B (analizador de mercurio vapor) (Figura 28). Aunque la mayor parte del mercurio en el aire esté en su forma elemental y tanto el mercurio reactivo como el mercurio particulado constituyan una proporción muy pequeña del mercurio total, es importante su medición para conocer el impacto local que tienen. Además la proporción de mercurio reactivo y mercurio particulado frente a mercurio elemental aumenta considerablemente al producirse la deposición seca o húmeda.

2.2.2.2. Modo de empleo.

- **Fase de toma de muestra:** Durante la toma de muestra la fracción menor de 2,5 μm es desechada en el impactador (previamente calentado), el mercurio reactivo es atrapado en el modulo del denuder de la unidad 1130 (Figuras 26, 27). La fracción fina del mercurio particulado es atrapada en un filtro de cuarzo localizado en la unidad 1135 (Módulo de Particulado); mientras tanto el mercurio vapor pasa a través de las unidades y es analizado por la unidad 2537B (Figura 25).
- **Fase de análisis:** Durante esta fase las diferentes especies de mercurio son secuencialmente desorbidas y analizadas. El ciclo analítico consta de los siguientes pasos (Figura 28):
 1. Aire cero: El sistema es inundado de aire cero que se empleara como conductor en las siguientes fases.

2. Pre calentamiento del pirolizador: Este calor convertirá en mercurio elemental cualquier compuesto u especie de mercurio en las siguientes fases.
3. Desorción de la trampa de particulado: La trampa (regenerable) para el mercurio particulado es calentada, lo que produce la desorción del mercurio particulado atrapado en ella. Al resorberse como mercurio elemental puede medirse con la unidad 2537B.
4. Desorción del denuder: El denuder es calentado liberando el mercurio reactivo atrapado durante la fase de toma de muestra. Durante este tiempo el pirolizador y la trampa de particulado continúan calentándose para evitar fugas.
5. Enfriamiento del aire cero: En la última etapa todos los aparatos son enfriados y se realiza un análisis de los niveles base.

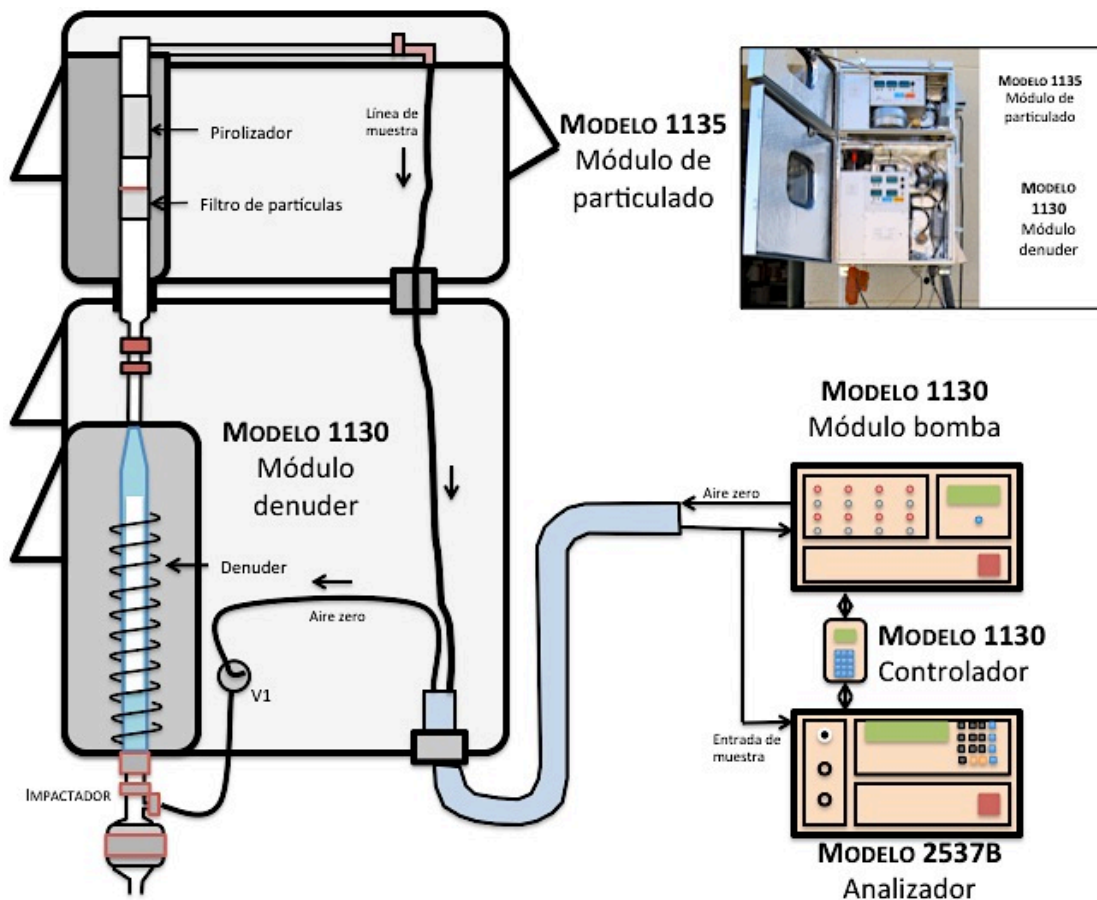


Figura 28. Esquema de las unidades 1130, 1135 y 2537B.

2.2.3. Unidad 2505: calibración de mercurio vapor

La unidad 2505 del Tekran (Figura 29) es una fuente portátil de inyección de mercurio vapor que se emplea para calibrar el sistema analítico. Este sistema se basa en el principio de que la presión de mercurio vapor (P_{Hg_0}) es función de la temperatura (T^{a}). Si la temperatura y el volumen (V_{Hg_0}) de la inyección son valores conocidos, la cantidad de mercurio emitido (n) se puede determinar con precisión siguiendo la ecuación de estado de los gases ideales, donde n es el número de moles de gas y R la constante de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

A su vez la densidad del mercurio vapor es un parámetro dependiente de la temperatura. La unidad 2505 permite un control preciso de la temperatura mediante el empleo de un enfriador termo-eléctrico con alimentación externa o mediante una batería interna que proporciona la energía suficiente para hacer funcionar la unidad en modo de baja energía hasta 12 horas.

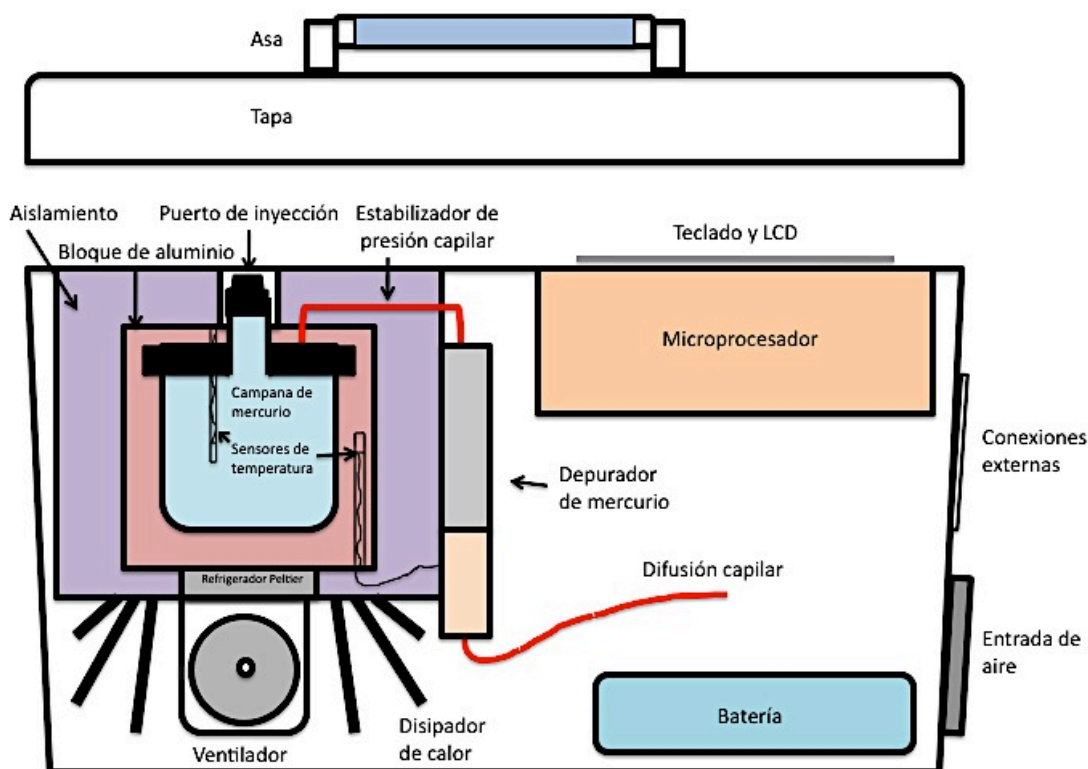


Figura 29. Esquema de la unidad 2505 (unidad de calibración de mercurio vapor).

2.2.4. Unidad 1100: generación de aire cero

La unidad 1100 (Figura 30) es un generador de aire cero que permite que la unidad 2537B pueda funcionar sin un suministrador de aire cero y regulador externo presurizado. Este generador elimina la necesidad de cilindros de oro ultra puro para el aire cero.

El generador se controla desde el panel de la unidad 2537B (Figura 25) por lo que solo suministra aire cero cuando el equipo lo necesita. Puede generar más de 3 litros de aire limpio de mercurio por minuto.

2.2.4.1. Principios de la aplicación

Al conectar el generador este absorbe el aire ambiental mediante una bomba y lo filtra a través de un filtro de partículas de 0,1 μm . Una vez limpiado el aire pasa nuevamente a través de otro filtro del mismo grosor que el anterior antes de ser enviado al analizador de mercurio vapor (Figura 30).

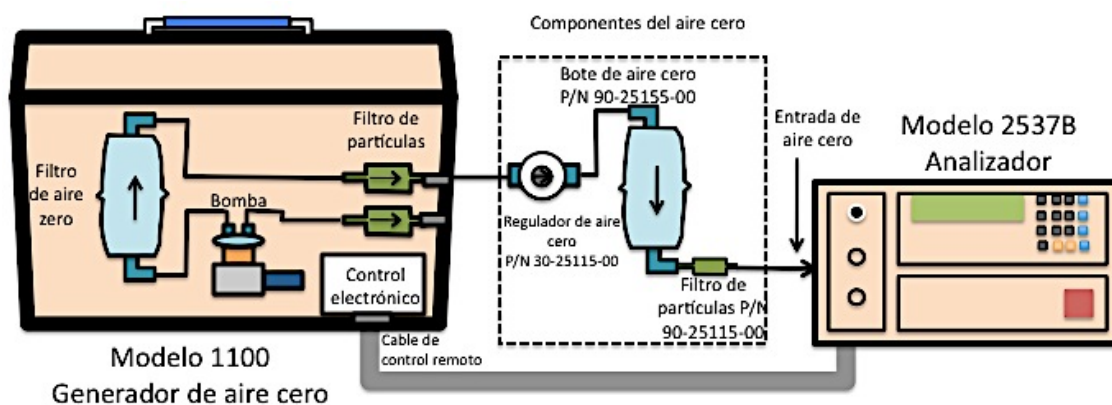


Figura 30. Diagrama de conexiones entre la unidades 1100 y 2537B.

2.3. Trabajos atmosféricos complementarios: analizando ozono

La determinación de ozono (O_3) es un elemento clave en los estudios de especiación del mercurio elemental gaseoso, debido a su acción oxidante y consecuente formación de mercurio reactivo (Cuadro 5). El analizador de ozono que utilizamos en nuestros

estudios es un Teledyne ML[®]9810B (Figura 31 y 33), un fotómetro ultravioleta no dispersivo que conmuta alternativamente un depurador (en adelante: scrubber) selectivo de ozono en el flujo de muestra. Éste realiza el cómputo de la luz transmitida, dando la concentración de ozono en presencia de los componentes atmosféricos más comunes. La fuente de luz que se emplea es una lámpara de vapor de mercurio, que emite en una longitud de onda de 240 nm, cercana al centro de la banda de absorción del ozono (Figura 32). El scrubber selectivo utiliza dióxido de manganeso (MnO) para descomponer selectivamente el ozono y permitir el paso de otros absorbentes como SO₂ y compuestos aromáticos. Una vez consideradas estas absorbancias interferentes, la diferencia entre la intensidad del haz del ciclo de muestra depurada y el ciclo de muestra no depurada es función de la concentración de ozono.



Figura 31. Analizador de ozono Teledyne ML[®]9810B.

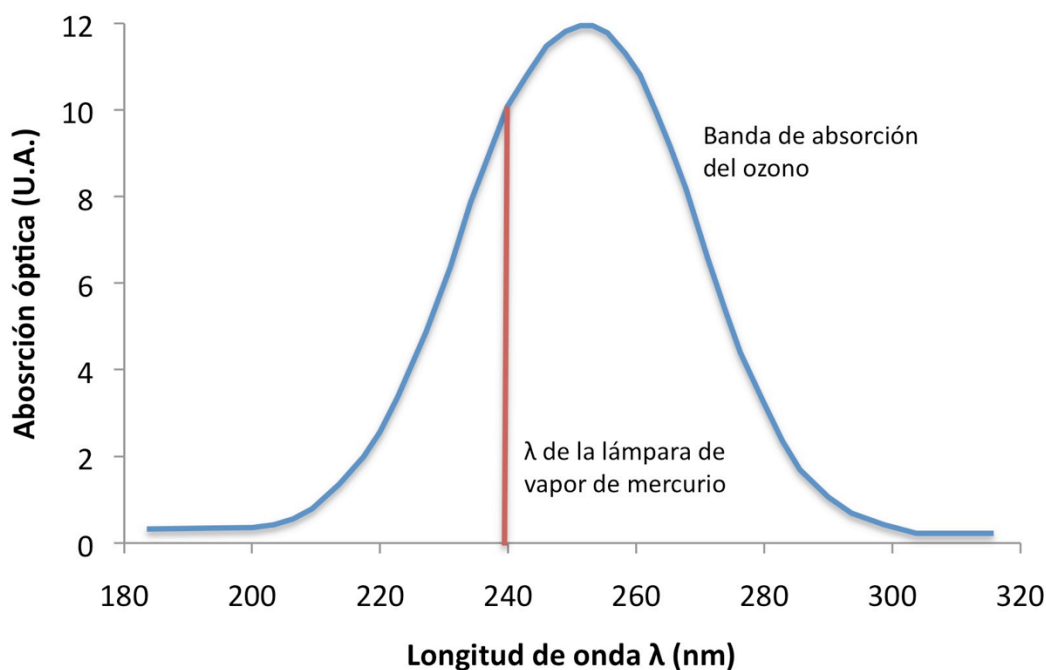


Figura 32. Banda de absorción del ozono y longitud de onda de la lámpara de vapor de mercurio.

El sistema trabaja bajo el control de un microprocesador permitiendo que los algoritmos del software realicen todos los ajustes externos, diagnósticos, indicación de errores y cálculos de la concentración de ozono. Las funciones que atañen al operador son el mantenimiento del equipo neumático y verificar la calibración del equipo.

2.3.1. Especificaciones técnicas

El equipo tiene un rango analógico de 0,001 mg o 0,1% de la lectura de concentración (el mayor) y un rango digital menor de 0,001 mg. La precisión es de 0,001 mg o 0,1% de lectura (el que sea mejor). El caudal de muestreo es de 0,5 slpm (standard liter per minute).

Cuadro 5

“Se ha comprobado la ocurrencia de los AMDE en las regiones árticas y antárticas. Estos episodios de agotamiento son causados probablemente por reacciones fotoquímicas en la atmósfera baja, entre compuestos de ozono y halógenos de origen marino principalmente, en especial óxidos de bromo.*

En este proceso se destruye el ozono, y el mercurio elemental que se halla presente en la atmósfera se oxida y se convierte en compuestos de mercurio gaseoso reactivo.”

Fuente: Weinberg (2007)

**AMDE: Atmospheric Mercury Depletion Event*

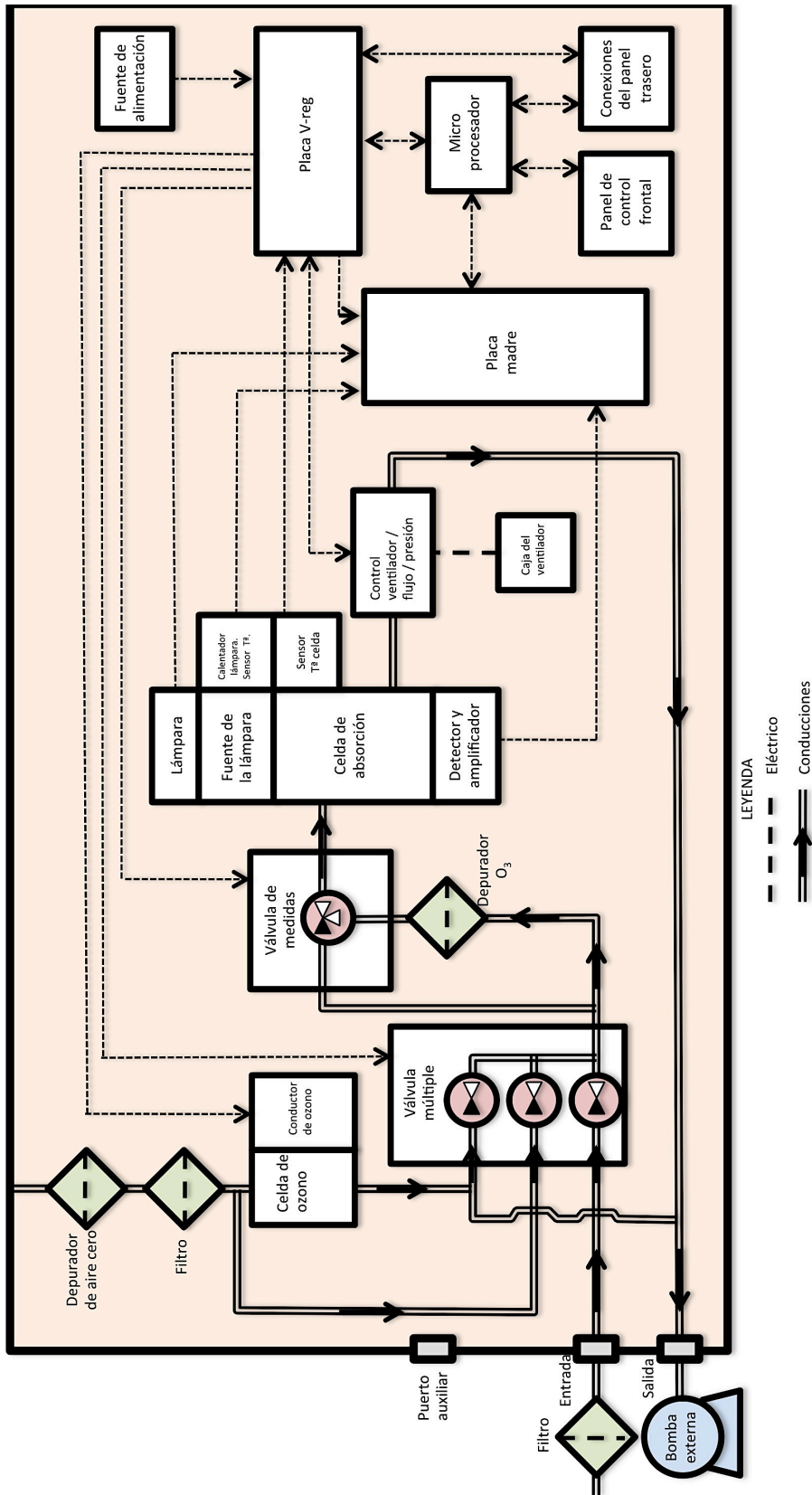


Figura 33. Diagrama de funcionamiento del analizador de ozono.

2.4. Captador de alto volumen CAV-A/mb.

El captador de alto volumen CAV-A/mb con control másico de caudal (Figuras 34 y 35) es un muestreador de partículas en suspensión para el estudio de contaminantes atmosféricos en inmisión. La muestra es recogida en un filtro de características apropiadas para la captura de las partículas en suspensión totales, en el que posteriormente se lleva a cabo la valoración gravimétrica y/o química de las partículas retenidas.

El captador es resistente a la intemperie y puede trabajar sin ningún tipo de protección ambiental especial, incorpora un control electrónico automático que permite mantener el caudal programado independientemente de la colmatación de la muestra, variaciones de la alimentación eléctrica, variaciones de presión o de la temperatura ambiente.

La medida del caudal se realiza mediante un orificio calibrado, tres sensores de presión y dos sensores de temperatura. Con los sensores de presión se mide la caída de la presión absoluta en el ambiente y con los sensores de temperatura se mide la temperatura de la muestra y la temperatura interior del captador, para poder efectuar correcciones si es necesario. Todos los valores y parámetros de la operación, muestreo y calibración se visualizan en un display LCD.



Figura 34. Captador de alto volumen CAB-A/mb y localización del mismo en la EIMIA.

El captador CAV-A/mb cumple con los requisitos especificados para los captadores de partículas en suspensión, contenidos en las normas UNE-EN 12341 y UNE-EN 14907.

Para la medida del caudal el equipo sigue las recomendaciones de la norma UNE-EN 5167.

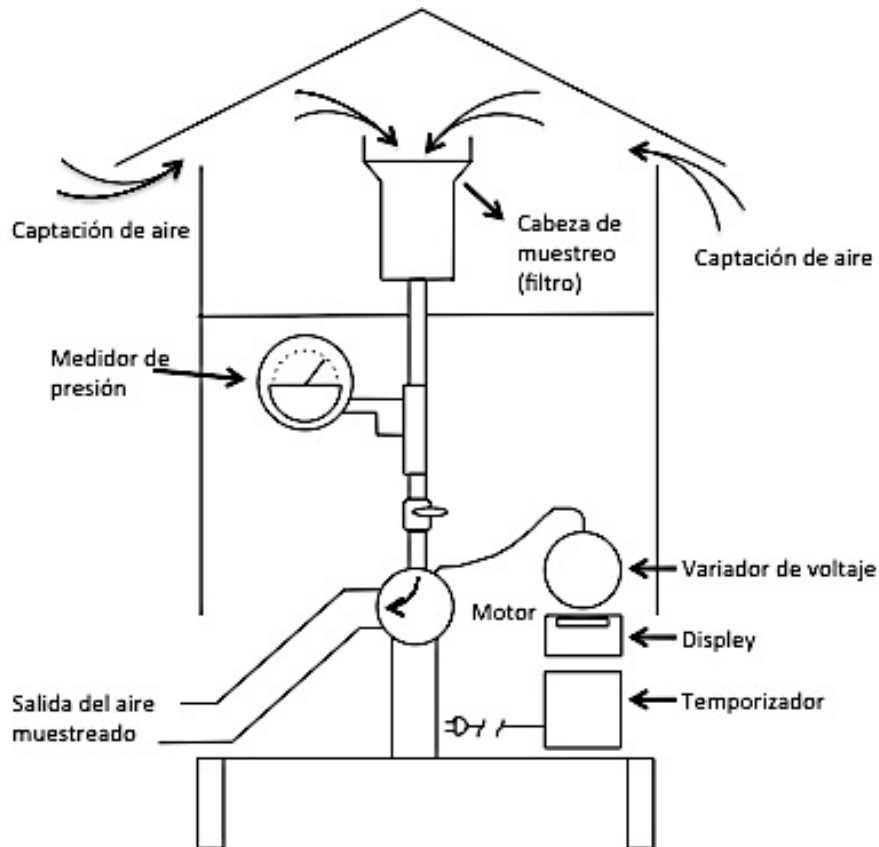


Figura 35. Esquema de funcionamiento del captador de alto volumen CAV-A/mb.

2.4.1. Localización, parámetros de operación y metodología.

El captador se localiza en la Escuela Politécnica de Almadén (EIMIA) (Figura 34) donde se han tomado muestras en el periodo de tiempo comprendido entre marzo del 2011 y Julio del 2012.

Los parámetros con los que se ha operado han sido:

- Caudal de trabajo: $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. El rango de trabajo del captador es de 15 a $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

- Duración de ciclo: El ciclo establecido ha sido de 12 horas de trabajo y 12 horas de descanso, alternando entre el día y la noche, durante un periodo de 7 días.
- Tª de normalización: se ha usado la recomendada por el fabricante, 0°C.

El procedimiento para el análisis de los filtros que se ha seguido es el siguiente: En primer lugar se ha pesado el filtro con una balanza analítica Kern, mod. ABS, antes de introducirse en el captador y después de haber tomado la muestra, obteniendo de esta forma el peso de las partículas absorbidas. Posteriormente se ha analizado el filtro en el equipo “AMA254 Mercury Analyzer” (detallado en el siguiente apartado) obteniendo la cantidad de mercurio total en ng g^{-1} de cada filtro.

Dado que el equipo no emplea todo el filtro (Figura 36), sino solo una parte de él se han realizado las correcciones en el contenido de mercurio que a continuación se detallan:

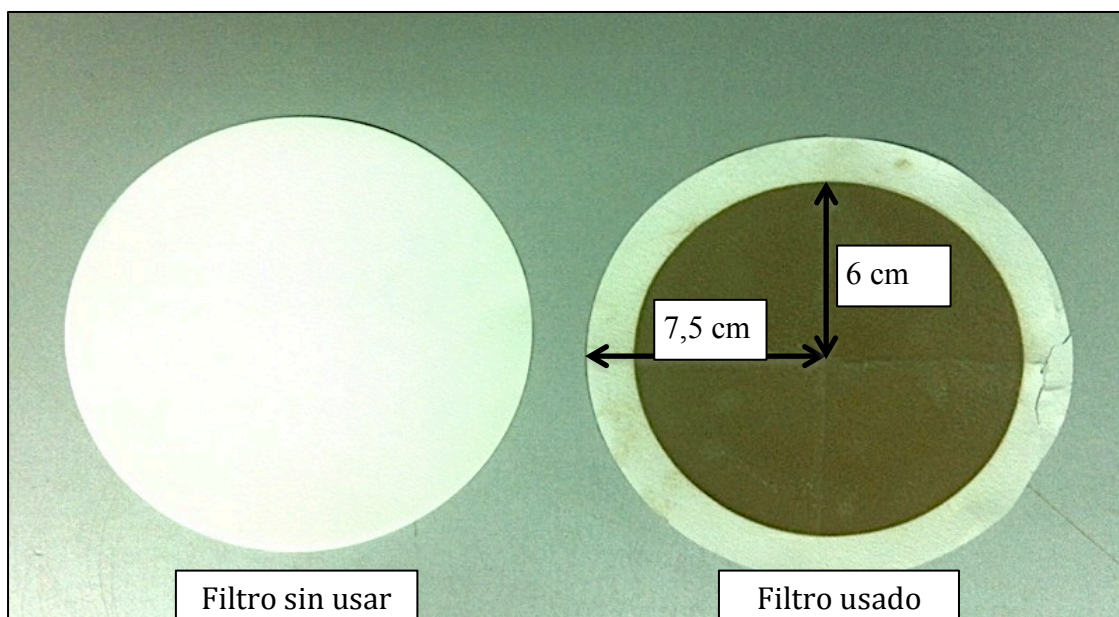


Figura 36. Filtros empleados para el equipo, se muestra uno sin usar y otro usado.

Con respecto al área total del círculo se ha determinado que el área del mismo empleado por el captador es del 64%, y se ha aplicado la siguiente fórmula:

$$\frac{(P_{\text{filtros}} \times 0,64) \times (Hg_{\text{AMA}} - Hg_{\text{blanco}})}{P_{\text{particulas}}}$$

Donde:

- P_{filtro} : peso del filtro antes de ser usado (g).
- Hg_{AMA} : Hg obtenido mediante AMA (ng g^{-1}).
- Hg_{blanco} : Hg obtenido mediante AMA de un filtro sin usar (ng g^{-1}).
- $P_{\text{particulas}}$: peso de las partículas que contiene el filtro (g).

2.5. AMA 254 Mercury Analyzer.

El AMA 254 (Figura 37) es un analizador de mercurio mediante Espectrometría de Absorción Atómica diseñado específicamente para determinar el contenido de mercurio total en una muestra sólida o líquida sin pretratamiento o preconcentración de la muestra. En este caso se ha empleado para el análisis de los filtros del captador de alto volumen descrito en el apartado anterior.



Figura 37. Equipo AMA 254 Mercury Analyzer.

La primera etapa del análisis (Figura 38) es la fase de descomposición, durante esta fase se introduce en el equipo una navecilla, con una cantidad conocida de muestra, en el interior de un tubo de combustión. Este tubo de combustión se calienta hasta aproximadamente los 750 °C mediante un serpentín externo, lo cual descompone térmicamente la muestra a su forma gaseosa. Los gases desprendidos son transportados a continuación (a través del gas portador, O₂) hasta la siguiente zona del tubo de combustión.

En la siguiente zona del tubo se encuentran una serie de compuestos catalíticos específicos que eliminan las impurezas presentes en el gas desprendido de la muestra, por ejemplo, cenizas, humedad, halógenos o minerales.

Tras este paso el gas desprendido se transporta al amalgamador para la fase de recogida del sistema. El amalgamador es un pequeño tubo de vidrio que contiene pequeñas partículas de oro las cuales se amalgaman con el mercurio. Cuando todo el mercurio presente se ha amalgamado con el oro el amalgamador se calienta hasta los 900 °C para liberar el mercurio hacia el sistema de detección.

La fase final del análisis es la fase de detección en la cual todo el vapor pasa a través de dos secciones de un sistema denominado cubeta. La cubeta conduce el gas hacia un espectrómetro de Absorción Atómica estándar. Este espectrómetro utiliza una lámpara específica que emite una luz a una longitud de onda de 253,7 nm y que consta de un detector de silicio para la cuantificación del mercurio.

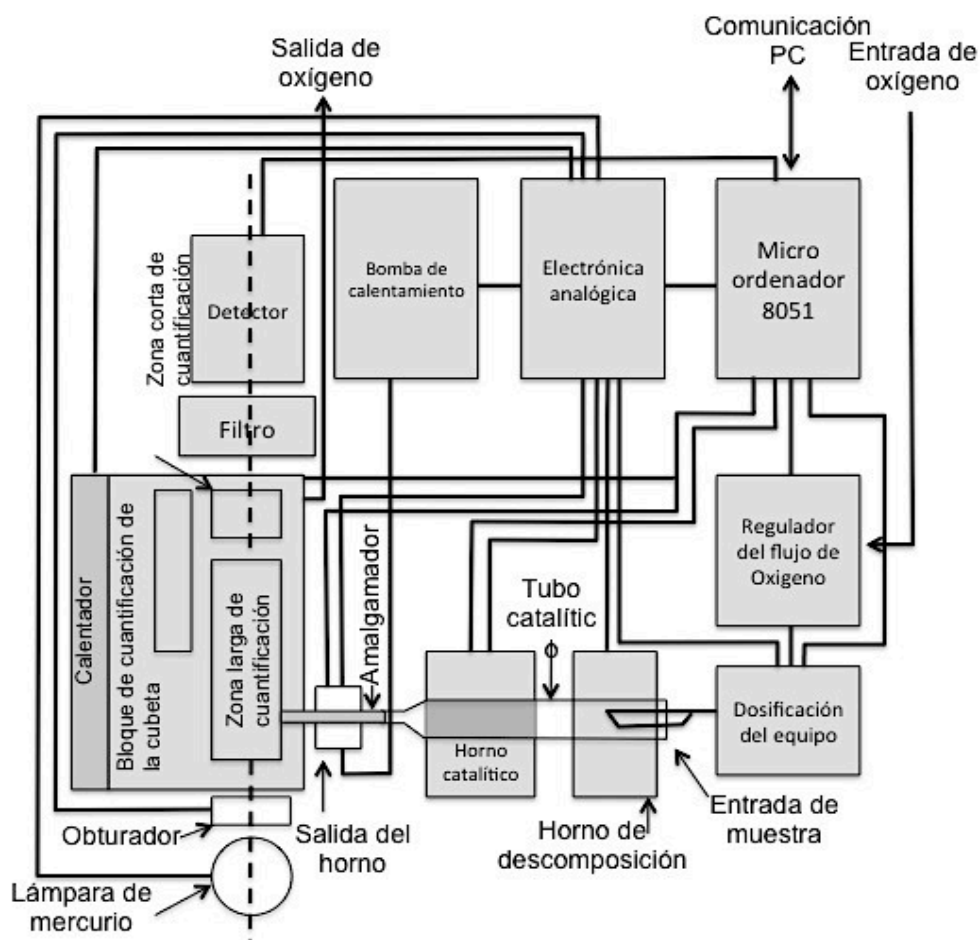


Figura 38. Diagrama de flujo del equipo AMA 254 Mercury Analyzer.

El control de calidad de los análisis se ha asegurado mediante la realización de blancos del equipo, de la muestra (filtros sin material acumulado) y el análisis de materiales de referencia certificados (NIST 2710, NIST 2711). El límite de detección para las condiciones de trabajo en el laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados era de 10 ng g^{-1} , mientras que la precisión y exactitud fue de 0,2% y 96,4% respectivamente.

2.6. Lumex RA-915+

El equipo Lumex RA-915+ es un analizador de mercurio gaseoso en aire basado en la técnica de espectrometría de absorción atómica con efecto Zeeman (ZAAS-HFM) (Sholupov y Ganeyev, 1995; Sholupov et al., 2004). El analizador puede emplearse para medir la concentración de mercurio en aire de modo estacionario y en modo continuo en vehículos. Además es parte de un sistema más complejo para el análisis de

mercurio que permite la determinación de la concentración de mercurio en gases, líquidos y muestras sólidas, formado por el Lumex RA-915+ y el módulo RP-91C (Figura 39). Su límite de detección para mercurio en aire es 2 ng m^{-3} en intervalos de medida de 10 segundos y de 5 ng g^{-1} para muestras sólidas.

Su funcionamiento se basa en la espectrometría de absorción atómica con efecto Zeeman usando una luz polarizada de alta frecuencia (ZAAS-HFM).

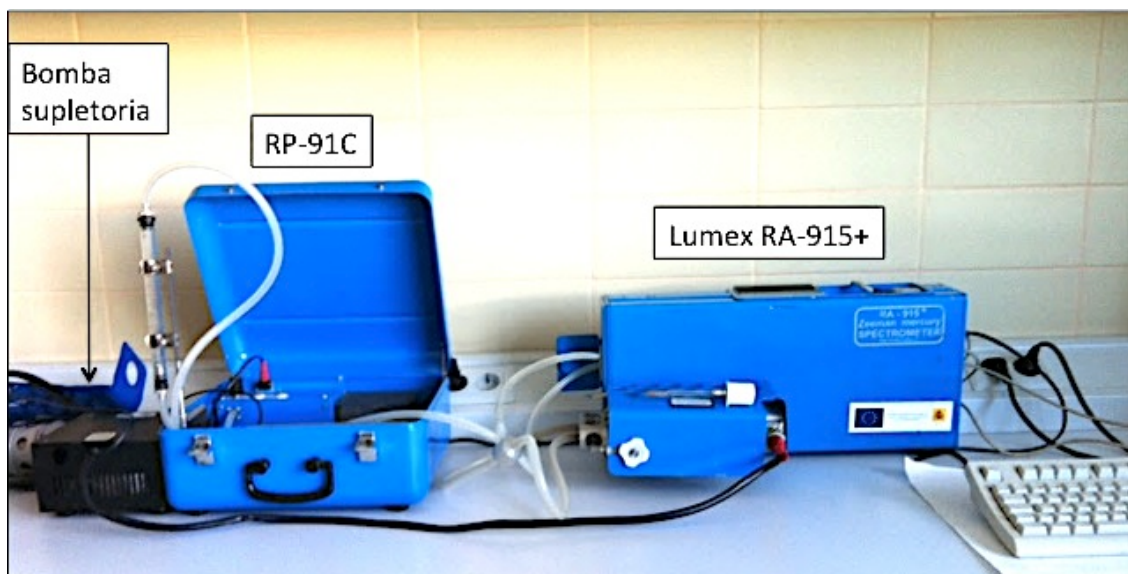


Figura 39. Lumex RA-915+ y su módulo RP-91C.

Una fuente de radiación, en este caso una lámpara de mercurio, se sitúa en el campo magnético permanente H (Figura 40). La línea de resonancia del mercurio $\lambda=254 \text{ nm}$ se descompone en tres componentes polarizados (p , σ^- y σ^+ respectivamente). Cuando la radiación se propaga a lo largo del campo magnético, un fotodetector detecta únicamente los dos componentes de la radiación s , cuando no hay vapor de mercurio la diferencia de intensidad entre ambos componentes es cero pero a más vapor de mercurio presente, mayor es la diferencia entre los componentes σ . Los componentes s se encuentran separadas por el módulo de polarización, el efecto Zeeman, con lo cual el desplazamiento espectral de los componentes σ es significativamente más pequeño que el ancho de las bandas de absorción molecular proporcionando una medida más precisa y libre de interferencias de matriz.

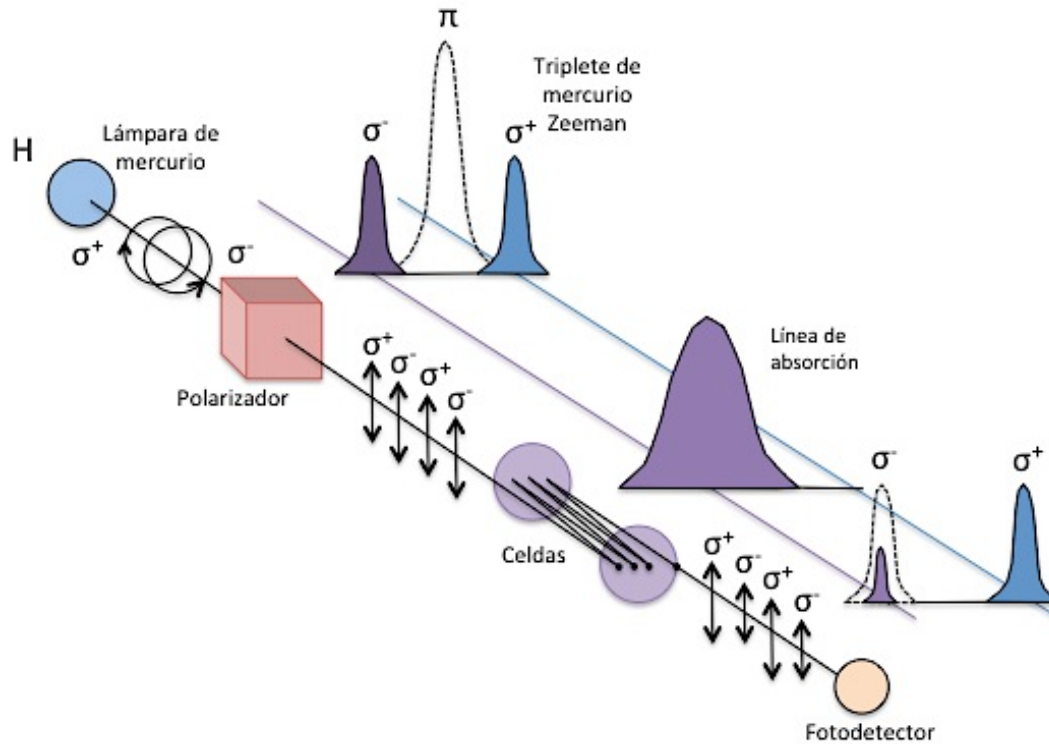


Figura 40. Diagrama de funcionamiento del equipo Lumex RA-915+

2.7. Geoquímica de suelos

Uno de los temas críticos en geoquímica ambiental es el relacionado con la determinación del grado y extensión de la contaminación. Durante décadas los métodos de prospección geoquímica se utilizaron para detectar yacimientos minerales. Hoy, paradójicamente, estos mismos métodos se empiezan a emplear para determinar el alcance de la contaminación inducida por la actividad minera relacionada con esos mismos yacimientos minerales (p.ej., Oyarzun, 2011; Oyarzun et al., 2011).

Los suelos del distrito minero de Almadén contienen concentraciones de mercurio muy variables debido a la suma de distintos mecanismos tanto naturales como antrópicos (Higuera et al., 2003, 2006):

- La existencia de yacimientos de cinabrio da origen a la presencia de mercurio en los suelos de forma natural, puesto que a partir de estos yacimientos se

produce una cierta dispersión (física y química) del elemento. Esto es debido, como se ha indicado con anterioridad, a las aureolas de dispersión primarias originadas en relación con la génesis del yacimiento; y a las aureolas de dispersión secundarias, debidas a la interacción de los componentes del yacimiento con las aguas subterráneas y a su dinámica. Esto sin contar con la meteorización mecánica de las menas mercuriales.

- La actividad minera potencia a su vez esta dispersión, al extraer los minerales que contienen el elemento y someterlos, durante períodos de tiempo más o menos largos, a la acción de la atmósfera (en acopios de mineral). En el caso concreto del distrito de Almadén, el cinabrio se puede considerar como un mineral muy inerte, difícilmente alterable químicamente, y por tanto, supone (en principio) un bajo riesgo ambiental. Por otra parte, al quedar sometido a la luz solar el cinabrio forma schuetteita, mineral amarillo y de composición $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$, el que a su vez se puede descomponer liberando mercurio metálico gaseoso.
- El depósito del vapor de mercurio atmosférico en los suelos se puede producir a partir del propio vapor de mercurio en estado metálico, o bien a partir de mercurio en forma iónica, debido al efecto oxidante de la atmósfera sobre el vapor. En el primer caso, no suele plantear mayores problemas, puesto que el mercurio metálico es, como ya se ha mencionado, poco reactivo. Sin embargo, el depósito de mercurio en forma de Hg^{2+} o Hg_2^{2+} sí que representa un factor importante de riesgo, puesto que bajo estas formas el elemento se incorpora con facilidad a compuestos orgánicos (incluyendo la formación de metilmercurio), o se transforma en complejos solubles, que se incorporan a las plantas.

Como se ha explicado anteriormente, la mineralización natural, pero sobre todo la actividad minero-metalúrgica que se desarrolló en una de las zonas de estudio (p.ej., el Cerco de Almadenejos), ha dado lugar a una alta concentración de mercurio en suelos, el que se moviliza por los agentes meteorológicos. La actividad minera en la zona ha cesado ya, pero aún se encuentran focos de contaminación tales como los hornos tipo

Bustamante existentes en el Cerco de Almadenejos, en los que se llevó a cabo el procesado de la mena extraída en las mina durante los siglos XVII al XIX, y los suelos más contaminados por mercurio que se han descrito en bibliografía, con altos contenidos en cinabrio, metacinabrio, schuetteita, pero también en compuestos orgánicos de mercurio (Gray et al., 2004; Bernaus et al., 2006, 2007 y Esbrí et al., 2010).

2.7.1. Toma de muestras (Cerco de Almadenejos)

Aunque bajo el punto de vista de la geoquímica el horizonte B (de acumulación) presenta un gran interés, ya que es ahí donde suelen concentrarse de preferencia los elementos químicos (Oyarzun, 2011; Oyarzun et al., 2011), los efectos de la contaminación antrópica del mercurio se transmiten de preferencia mediante deposición atmosférica, tanto seca como por infiltración de aguas superficiales. Por este motivo la contaminación se detecta con mayor facilidad en la parte superior del suelo⁷ (Spaargaren y Nachtergaele, 1998). Además, la materia orgánica actúa como factor de concentración de los metales pesados por la afinidad de estos con la primera. Por estas razones las muestras de suelo se tomaron en los horizontes superficiales, a una profundidad de 5 a 20 cm. Para la recogida de muestras se estableció un mallado lo más regular posible dividido en dos sectores correspondientes a los muestreos de entorno y de detalle.

El muestreo de entorno se realizó en las áreas circundantes al Cerco de Almadenejos (Figura 41A) y consta de 36 puntos con una separación aproximada de 220 metros, denominados con el nombre "AL" seguido de un número (Figura 41B). El muestreo de detalle se realizó en el Cerco de Almadenejos y consta de 16 puntos situados aproximadamente cada 4 metros denominados con el nombre "ALCE" seguidos de su correspondiente número (Figura 41B). El entorno más cercano al Cerco en su zona sur no se pudo muestrear debido a la presencia del pueblo de Almadenejos.

⁷ Top soil: la parte más importante del suelo para controlar fenómenos de degradación ambiental

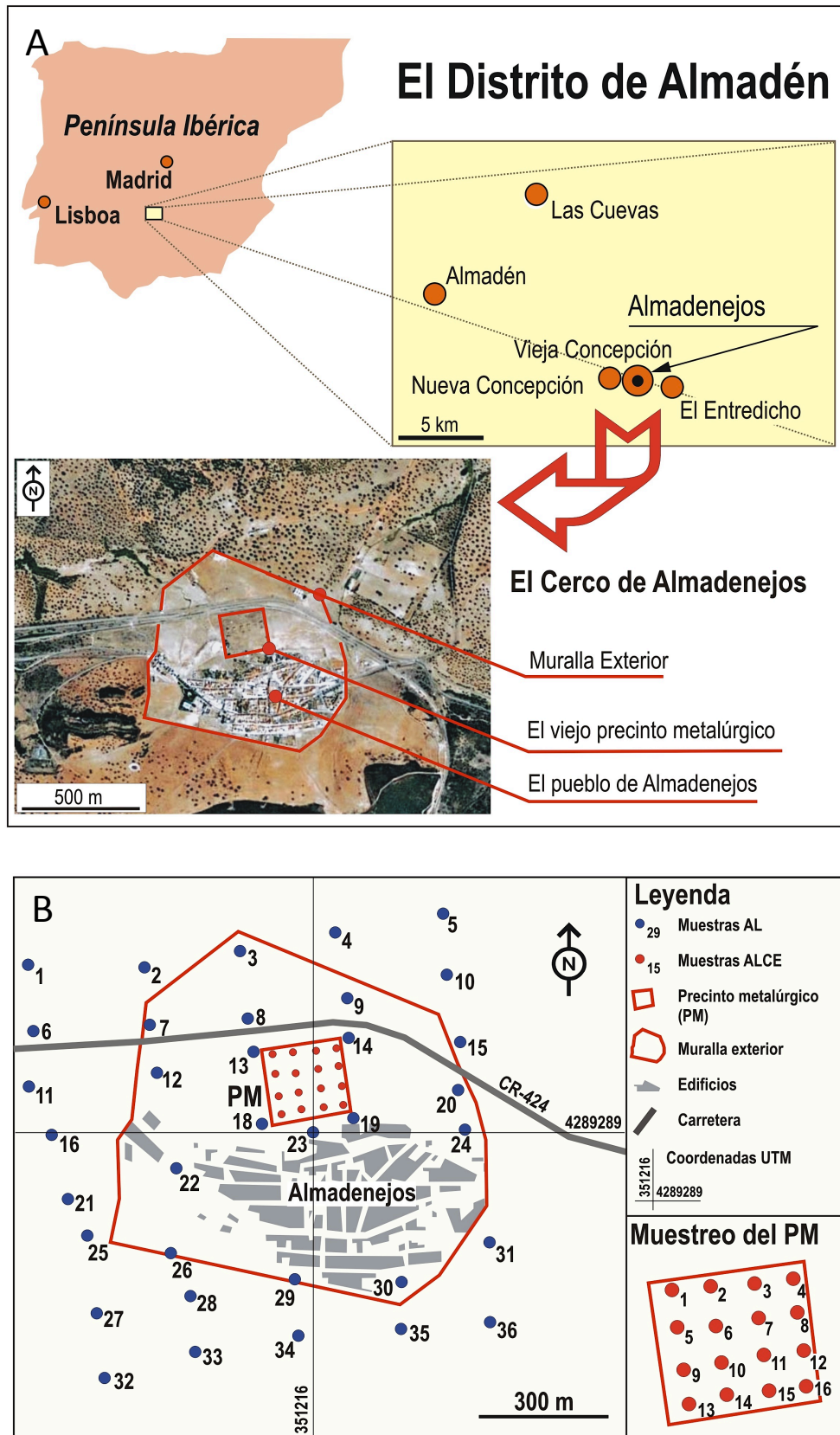


Figura 41. A: Localización y principales elementos antrópicos de Almadenejos; B: Muestreo AL (sectorial) y ALCE (de detalle) en el sector (Martínez Coronado et al., 2011).

2.7.2. Preparación de muestras

La preparación de muestras de suelo para los diferentes análisis (contenido de mercurio, otros metales, pH, conductividad y contenido de materia orgánica) parten de un mismo tratamiento, en el cual se dejan secar las muestras a temperatura ambiente para evitar pérdidas de mercurio. Una vez secas las muestras, se extrae la materia vegetal excesiva (raíces, hojas), se disgrega y homogeniza antes de realizar un cuarteo, para obtener una cantidad representativa de toda la muestra. En este proceso se realiza una separación en diferentes porciones alícuotas, el 50% de muestra es separada en su estado natural, con fin de tener muestra sin tratar para realizar posteriores verificaciones. Un cuarto de muestra es separada y procesada y el 25% restante se emplea para los diferentes análisis geoquímicos y mineralógicos.

Esta última porción de muestra es cribada en un tamiz de 2 mm de apertura, de donde se extraen las cantidades necesarias para los diferentes análisis. La preparación de la muestra para la determinación de mercurio en los suelos, requiere que sea sometida a una trituración en un mortero de ágata automático Retsch RM100, para obtener una granulometría inferior a 100 μm , como paso previo a las determinaciones analíticas.

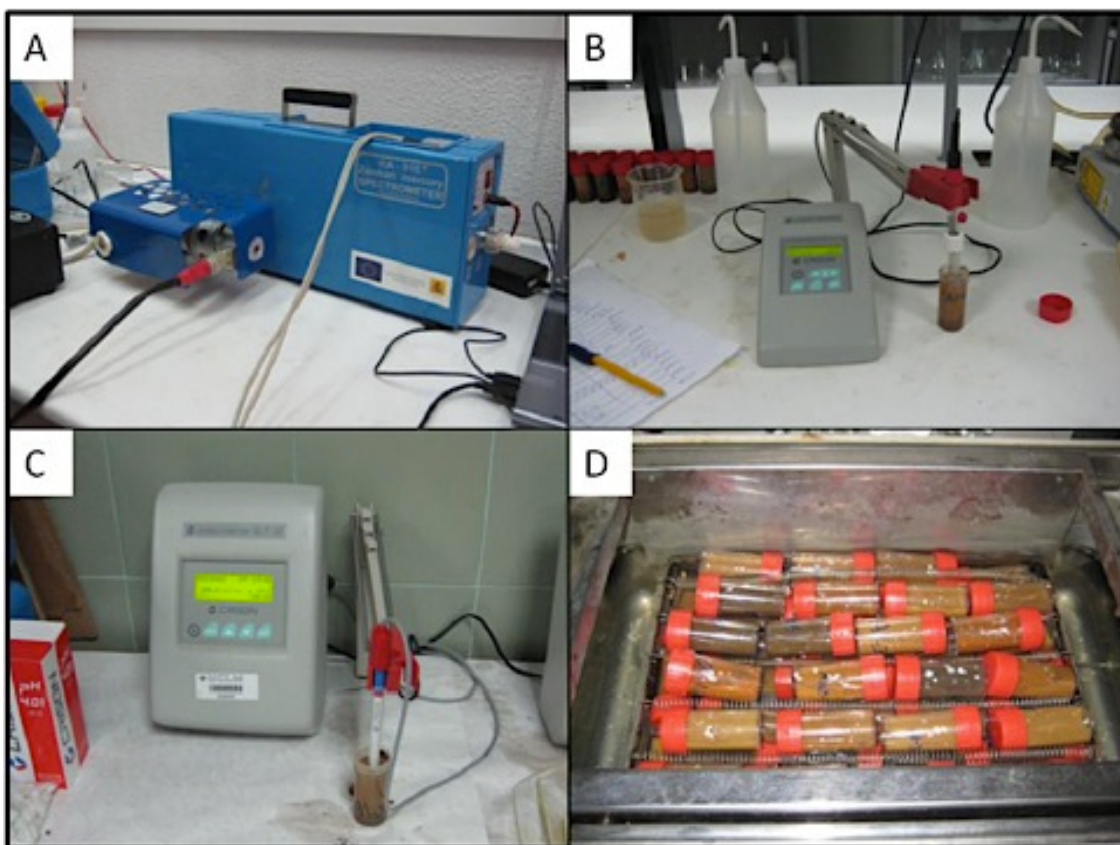


Figura 42. A: Analizador LUMEX RA-915+; B: pH-metro CRISON GLP 22; C: Conductivímetro CRISON GLP 32; D: Baño de agitación UNITRONIC 320 OR.

2.7.2.1. Contenidos en mercurio

El análisis de las muestras sólidas se ha realizado con un analizador LUMEX RA-915+ (Figuras 39, 42A) dotado con una cámara de pirolisis RP-91C. El análisis mediante este equipamiento consiste en la calcinación de la muestra a 800 °C en la cámara de pirolisis, lo que libera el mercurio de los diferentes compuestos contenidos en la muestra en forma de vapor atómico, que es transportado mediante un gas portador (aire) a la celda analítica. El contenido en mercurio resultante de este proceso se cuantifica mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con efecto Zeeman (Sholupov y Ganeyev, 1995), con un límite de detección de 0,5 ng g⁻¹ (ppb).

El control de calidad de los análisis exigió hacer blancos del equipo y analizar materiales de referencia certificados (NIST 2710, NIST 2711, BCR-62), obteniéndose unas recuperaciones del valor certificado de mercurio en los patrones en un rango (92-

105) dentro del intervalo de confianza. Los problemas de interferencia de matriz de las muestras biológicas fueron desechados por el equipo del Laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados en el que desarrollé el trabajo mediante el método de adición estándar (Molina et al., 2006).

2.7.2.2. Conductividad eléctrica y pH

Las muestras (10 g) fueron homogenizadas en 25 ml de agua y sometidas a un proceso de agitación mecánica durante 120 minutos con un baño de agitación UNITRONIC 320 OR (Figura 42D), para homogenizar y lograr el equilibrio iónico de la muestra. Después se determina el pH y conductividad eléctrica, con un pH-metro CRISON GLP 22 (Figura 42B) y un conductivímetro CRISON GLP 32 (Figura 42C), previamente calibrados con sus respectivas soluciones tampón y capaces de normalizar los datos. Las lecturas se realizan en el líquido sobrenadante y no en el sedimento.

2.7.2.3. Materia orgánica

La metodología en la que se basa la técnica empleada en la determinación de materia orgánica fue propuesta por Walkley y Black (método empleado desde 1934), y consiste en la determinación de carbón orgánico activo, en el que se mantienen los coeficientes habituales de transformación carbono total y materia orgánica propuestos por Van Bemmelen (1888). La metodología se basa en la oxidación de la materia orgánica con una mezcla de dicromato potásico y ácido sulfúrico. Se precisa una cantidad de entre 2 g a 0,5 g, según la cantidad de materia orgánica que se sospeche que tenga: mayor cantidad de muestra para suelos con menos contenido supuesto de materia orgánica y viceversa. Posteriormente a la determinación de la cantidad necesaria a utilizar en el análisis se ataca con dicromato potásico (10 ml 1 N) empapando bien la muestra. Posteriormente se agrega ácido sulfúrico (20 ml) y se deja reposar 30 minutos. Se agregan 200 ml de agua desmineralizada, produciéndose una reacción exotérmica. Se deja enfriar y finalmente se agregan 10 ml de ácido fosfórico, seguidos de 1 ml de difenelamina y enfriar bajo agua. Por último se produce la valoración sobre el

dicromato potásico con una solución de sal de Mohr al 0,5 N (disolución de un sulfato ferroso).

2.7.2.4. Otros metales

Previamente al análisis de mercurio las muestras de suelo se estudiaron con un analizador portátil elemental por Fluorescencia de Rayos X de dispersión de energía OXFORD Instruments X-MET3000TX (Figura 43), para determinar los contenidos en arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), antimonio (Sb) y zinc (Zn). El procedimiento permite el análisis elemental de una amplia gama de materiales, con gran precisión y, en general, sin destrucción de la muestra a analizar. Las principales ventajas de esta técnica son una fácil preparación y una precisión excepcional, sobre todo con altos niveles de concentración. Para la realización de los análisis se utilizó una calibración específica para suelos y se comprobó la exactitud y precisión de los elementos analizados mediante el análisis de materiales de referencia certificados (NIST 2710, NIST 2711), obteniéndose unos valores de precisión y exactitud en % de Pb (0,2, 89,8); Zn (0,5, 99,9); Cu (3,5, 96,7); As (3,5, 98,1) y Cd (6,2, 98,2). Los límites de detección operacionales del equipo eran de 46 mg kg^{-1} (Pb), 9 mg kg^{-1} (Zn), 8 mg kg^{-1} (Cu), 1 mg kg^{-1} (As) y 1 mg kg^{-1} (Cd).



Figura 43. Analizador portátil elemental por Fluorescencia de Rayos X OXFORD Instruments X-MET3000TX.

2.7.3. Análisis de plantas

La especie de plantas elegida para el muestreo por su ubicuidad y capacidad para captar mercurio de suelos contaminados (Molina et al., 2005) fue la esparraguera silvestre ("*Asparagus acutifolius*"). Se recogieron 13 muestras (Anexo 1: Tabla 2) el área de estudio y se transportaron hasta el laboratorio en bolsas de polipropileno. Antes del análisis se procedió a un lavado intensivo en un baño de ultrasonidos y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas para evitar pérdidas de mercurio vapor. Posteriormente se analizaron con el espectrómetro de Absorción Atómica Lumex RA-915+ y su dispositivo auxiliar RP-91C (cámara de pirólisis). La parte aérea y la raíz de cada esparraguera fueron analizadas por separado con el objetivo de cuantificar las diferencias de concentración entre ambas partes de la planta. Para comprobar la exactitud de la técnica se analizó un material de referencia certificado (BCR-62), obteniéndose porcentajes de recuperación de Hg de 94-105%.

2.8. Análisis de mercurio en aire

Para la determinación de mercurio en aire se utilizó el mismo mallado que para la toma de muestras en suelo (Figura 41B), con el fin de obtener datos en todo el área de estudio. En total hubo 52 puntos de muestreo, 36 en el área de entorno y 16 en el Cerco de Almadenejos.

Para realizar el análisis se utilizó un analizador LUMEX RA-915+, que analiza mercurio en aire a intervalos fijados por el operario (Figuras 39, 42A y 44). El intervalo mínimo es de un segundo, lo que da a este analizador una gran versatilidad. El análisis se lleva a cabo en un flujo forzado de aire a 20 l min^{-1} , que pasa por la cámara de un espectrómetro de absorción atómica con efecto Zeeman. A su vez, esta técnica se basa en irradiar el vapor atómico con el haz emitido por una lámpara de mercurio, con lo que la cantidad de radiación absorbida por la muestra a esa misma longitud de onda ($\lambda=254\text{nm}$) es proporcional a la concentración de mercurio presente según Ley de Lambert-Beer. Después se cuantifica la concentración presente en ese flujo de aire, con un límite de detección de 2 ng m^{-3} , y un rango de medida que llega hasta los

20.000 ng m⁻³. Para mayor precisión se realizaron en cada punto 3 medidas de 1 minuto cada una hallándose después la media de éstas



Figura 44. Toma de muestras de aire con el analizador LUMEX RA-915+. Al fondo el pueblo de Almadenejos; Recuadro: lectura (ng Hg m⁻³) del LUMEX RA-915+ en el Cerco de Almadenejos.

2.9. Control meteorológico

En Almadenejos, durante la toma de muestras se llevó a cabo un control de las variables atmosféricas locales mediante una estación DAVIS Mod. Vantage Pro2™ (Figura 45) situada en las coordenadas E 348.345 y N 4.289.428. La estación toma datos promedio con un intervalo de 15 minutos, de temperatura, humedad relativa, radiación solar, radiación ultravioleta, velocidad y dirección de viento, así como temperatura y humedad de suelo.

En Monte Amiata los datos meteorológicos se recogieron usando una estación Davis Vantage Vue, localizada frente a los hornos Nesa. Esta estación meteorológica trabaja de forma automatizada, recogiendo datos de temperatura, humedad, velocidad y dirección de viento y radiación solar.

En el caso de Puertollano los datos meteorológicos fueron cedidos por la red de control y vigilancia de la calidad del aire de Castilla-La Mancha



Figura 45. Estación DAVIS Vantage Pro2™.

2.10. Tratamiento gráfico y estadístico de la información

Para tratar los datos obtenidos se han empleado diversos programas:

- Minitab 15 y Statgraphics Centurion: programas que gestionan y analizan valores estadísticos.
- Microsoft Access y Filemarker Pro: son bases de datos que permiten una rápida visualización de los datos necesarios en cada momento.

- Surfer 8: el programa con el que se determinaron los variogramas experimentales y se realizó el kriging para muestras de suelos y aire.

En el caso de los datos de especiación de mercurio, la estadística empleada se ha dirigido a obtener parámetros esenciales tales como medias y la desviación estándar de conjuntos muy grandes de datos. El Tekran obtiene un conjunto de datos cada 15 minutos, lo que genera un volumen inmanejable sin un tratamiento estadístico del mismo. Recordemos en este sentido que las mediciones se realizan a lo largo de meses y en continuo. A su vez estos datos se han estudiado en función de otras variables clave, como lo son las meteorológicas (temperatura, velocidad del viento, humedad, radiación solar), las que afectan las concentraciones de las diferentes especies de mercurio.

Para el estudio también hemos introducido otras variables como los períodos laborables y no laborables (p.ej., vacaciones) para intentar entender la influencia antropogénica en las emisiones de mercurio en la zona estudiada.

En lo que se refiere a mercurio gas, hemos utilizado además el método de Lepeltier (1969) para analizar el carácter log-normal de los datos (Cuadro 6) y la posible existencia de poblaciones anómalas en los diferentes conjuntos.

Los mapas que se han realizado para este trabajo, tanto los de Hg en suelo como en aire además de varios metales, se han obtenido mediante el tratamiento matemático con el Programa Surfer 8, utilizando las aplicaciones de semivariograma y

Cuadro 6

In geochemical prospecting we study the content of trace elements in various natural materials, and to say that the values are lognormally distributed means that the logarithms of these values are distributed following a normal law (or Gauss' law) well known as the bell-shaped curve (Monjallon, 1963).

Many natural or economic phenomena can be expressed by a value varying between zero and infinity, represented by a skewed distribution curve. If, instead of the actual value of the variable itself, we plot its logarithm in abscissa the frequency curve takes a symmetrical, bell-shaped form, typical of the normal distribution."

Fuente: Lepeltier (1969)

Cuadro 7

"The three major functions used in geostatistics for describing the spatial correlation of observations are the correlogram, the covariance, and the semivariogram. The last is also more simply called the variogram. The variogram is the key function in geostatistics as it is used to fit a model of the spatial correlation of the data."

Fuente: Samal (2007)

krigeage. El krigage es empleado para interpolar datos para todo un área a partir de los datos discretos de una red de muestreo regular o irregular y obtener una información gráfica sobre las tendencias espaciales mostradas por las variables. Esto se obtiene mediante la herramienta más básica y clave de la geoestadística (Cuadro 7), eso es, el semivariograma. Hablamos de una función matemática que nos permite estudiar la direccionalidad (isotropía/anisotropía) de los valores, así como el grado de relación que tienen los datos entre si y la distancia máxima a la que están relacionados. Si la distancia h entre dos muestras es igual a 0, la diferencia entre los valores de estas será nula (y la varianza = 0). Si ambas muestras están muy cerca, existirá una diferencia, pero esta, expresada como la varianza, será muy pequeña. Sin embargo, a medida que las muestras estén más alejadas, llegará un momento en el cual deje de haber una “relación” entre las muestras. Esto sucede cuando la distancia entre muestra supera el rango = a (Figura 46). El proceso geoestadístico comienza con la construcción matemática de un semivariograma experimental y su ulterior modelización, y en lo que respecta a esta investigación, termina con la utilización del semivariograma experimental para conseguir un krigage óptimo de los datos en un plano XY. En términos muy simples podemos definir el semivariograma como la media de los cuadrados de las diferencias entre pares de muestras separados por una distancia h (p.ej., Oyarzun, 2011):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} n \sum [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

Donde:

- h = distancia entre los pares.
- n = número de pares.
- $Z(x_i)$ = la localización y valor de la muestra.

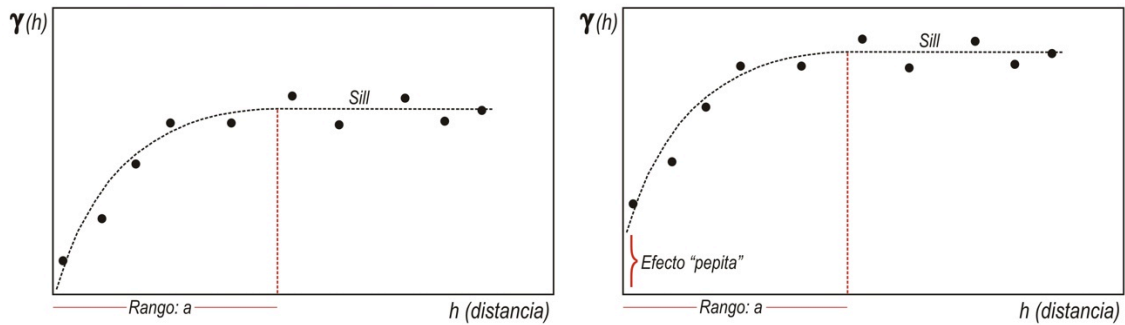


Figura 46. A la izquierda ejemplo clásico de un semivariograma experimental ajustado al llamado “modelo esférico”. La varianza crece sistemáticamente hasta “a” (rango o alcance) distancia a partir de la cual las muestras empiezan a ser independientes unas de otras. El “sill” muestra la zona de la curva donde los valores ya no se relacionan. A la derecha, y a diferencia del caso anterior donde la curva empieza en el origen del sistema XY (varianza 0), aquí observamos el denominado efecto pepita (Nugget Effect), que se debe a fluctuaciones aleatorias de la variable o a errores en el muestreo (Oyarzun, 2011).

2.11. Monitorización atmosférica de mercurio en Puertollano y Monte Amiata (Italia).

Las monitorizaciones de GEM que se llevaron a cabo en el mes de mayo de 2011, concentradas en el área minera y la zona hidrotermal de Bagni San Filippo (Figura 24), debido a la presencia de fuentes termales y emisiones de gases secos (Froncini et al., 2009; Tassi et al., 2009) y en Puertollano durante mayo del 2011 y julio del 2012, se realizaron mediante monitorizaciones exprés y otras técnicas asociadas a este método como mediciones estáticas. En el área minera se realizó una monitorización de mercurio atmosférico dentro de los edificios incluyendo los de administración, vestuarios, servicios mecánicos y eléctricos, secadores, hornos y otros almacenes e instalaciones; en Puertollano se siguió el mismo procedimiento para monitorizar el mercurio atmosférico en el interior de los edificios de las instalaciones industriales. Para poder comparar estos datos con otros similares y cercanos, se realizaron monitorizaciones en dos áreas mineras más (Siele y Morone) de Monte Amiata, localizadas en la zona sur del edificio volcánico.

Las medidas se realizaron mediante un analizador portátil Lumex RA-915+, un espectrómetro de Absorción Atómica con efecto Zeeman (ZAAS-HFM) (Sholupov et al.,

2004). El límite de detección para aire ambiental, industrial y natural es de 2 ng m^{-3} con un flujo de 20 l min^{-1} . La aplicación de la corrección de fondo de Zeeman y la celda analítica permite una alta selectividad de las medidas. El proceso completo de toma de medidas en campo incluyó el uso de GPS para georeferenciar los datos de Hg. El tratamiento estadístico se realizó usando Minitab 15, mientras que la distribución espacial y tratamiento geoestadístico se hizo usando Surfer 9.0.

Las mediciones de Hg a escala de campo se realizaron siguiendo tres estrategias:

- Muestreos exprés. Realizados en automóvil, con georeferenciación GPS de los datos de Hg. Se planeaba previamente el área a cubrir y el muestreo se sirvió de las carreteras locales y caminos para cubrir toda el área, procurando obtener datos alrededor de la anomalía para delimitarla completamente.
- Red de muestreo. Consistió en la medición de Hg en puntos previamente fijados, próximos a las fuentes de emisión conocidas y repetidas en intervalos de tiempo variables.
- Muestreos en puntos fijos. Las mediciones se realizaban en continuo en un mismo punto de muestreo de especial interés, en este caso junto al horno Nesa de la instalación minera de Abbadia San Salvatore, para poder identificar ciclos diurnos/nocturnos de mercurio y en las estaciones de control del aire para Puertollano.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.



Gotas de mercurio metalico¹.
¹ <http://kids.britannica.com/elementary>

3.1. El distrito minero de Almadén.

En el transcurso de los trabajos de la presente Tesis se han realizado tres muestreos a escala regional durante el año 2011. Para poder estudiar la evolución de estos contenidos de Hg_{gas} en el distrito minero y evaluar el efecto del abandono de los trabajos mineros y metalúrgicos en Almadén, se han utilizado dos monitorizaciones previas realizadas por el equipo de Pablo Higuera en marzo y junio del año 2002 y junto con una de las monitorizaciones del presente trabajo, la realizada en abril del 2011. El primero de los estudios realizados se llevó a cabo con temperaturas de entre 10 y 15 °C y cielos nublados. El segundo se realizó con temperaturas que de entre 22 y 35 °C y cielos despejados (Tabla 3).

Debido a las condiciones particulares de la zona de estudio, que contiene numerosas fuentes potenciales de emisión de mercurio, como por ejemplo, la planta metalúrgica de Almadén (Figura 47), las minas, las escombreras y plantas metalúrgicas abandonadas, los datos se trataron de dos formas diferentes: la primera como una población única y global y la segunda como poblaciones separadas por áreas.



Figura 47. Metalurgia de Almadén. Principal fuente de emisión de mercurio gas y gases de azufre oxidado mientras operaba. Como señalan Higuera et al. (2006), los niveles de Hg_{gas} eran elevadísimos cerca de la metalurgia, superándose por mucho el límite máximo fijado por la Organización Mundial de la Salud para la exposición crónica a este contaminante (Oyarzun et al., 2011).

Los datos presentan una distribución logarítmica normal con diferentes poblaciones (Figura 48). Teniendo esto en cuenta, se decidió investigar los datos empleando el método de Lepeltier (1969) debido a que es el procedimiento gráfico-estadístico más adecuado para estudiar poblaciones complejas. Dado que el eje Y representa los valores acumulados en una distribución gaussiana, cada recta es representativa de un subconjunto individual de datos que posee una distribución logarítmica normal. Los cambios en la pendiente de la recta (cuando esta se rompe) marcan los límites entre las poblaciones.

La distribución de Gauss, o distribución normal, se ha empleado para describir las variaciones aleatorias que se producen en nuestros conjuntos de datos. Sin embargo, muchas de las distribuciones mostraron una asimetría (sesgo) importante, que desaparece cuando transformamos esos valores a su equivalente logarítmico, es decir, de “x” a “log x”. En este caso decimos que el logaritmo de x tiene una distribución normal o, dicho de otro modo, que la distribución es log-normal (p.ej., Limpert et al., 2001). A este respecto la media geométrica (antilogaritmo de la media logarítmica) brinda a menudo un resumen útil para datos muy desiguales. A diferencia de la media aritmética, la media geométrica es una medida de la tendencia central, al igual que una mediana. Por lo tanto, la media de los datos se ha expresado mediante medias aritméticas y geométricas. Para simplificar usamos aquí en esta tesis el término “media” en lugar de “media aritmética”, mientras que el antilogaritmo de la media aritmética de los valores logarítmicos se mantendrá como “media geométrica”.

Aparte de las consideración estadísticas, otra cuestión a tener en cuenta (Cuadro 8) son las relaciones entre las emisiones de mercurio elemental gaseoso (GEM) la luz y la temperatura, ya que la reacciones de foto-reducción generan un stock inicial de Hg₀ en el suelo, el que después es emitido por esa misma fuente con el aumento de temperatura (p.ej., Gustin et al., 2002;

Cuadro 8

“Emissions of volatile mercury species from natural soils are believed to be a significant contributor to the atmospheric burden of mercury, but only order-of-magnitude estimates of emissions from these sources are available. The scaling-up of mercury flux measurements to regional or global scales is confounded by a limited understanding of the physical, chemical and biochemical processes that occur in the soil, a complex environmental matrix.”

Fuente: Scholtz et al. (2003)

Scholtz et al., 2003). Todo esto genera variaciones estacionales en las emisiones de mercurio gaseoso, con emisiones más altas cuando los días son más cálidos y luminosos, condiciones que se alcanzan de manera óptima en primavera-verano como ha podido constatarse en el Distrito de Almadén (Figura 48).

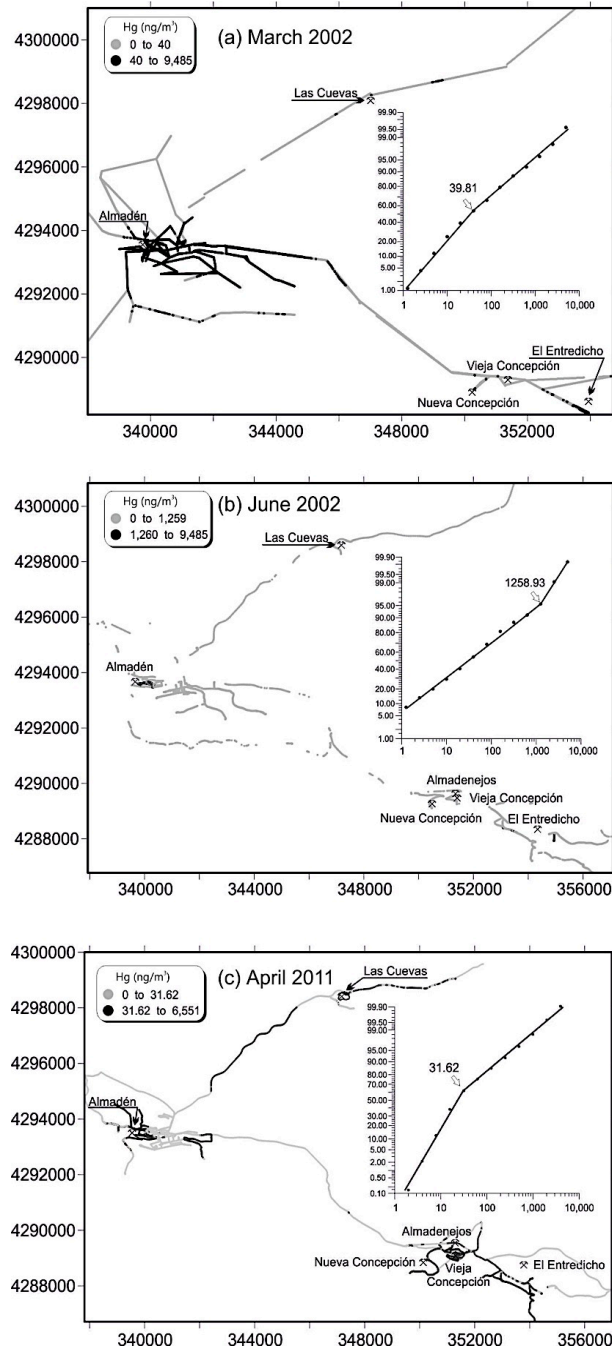


Figura 48. A: Croquis de la distribución de GEM en marzo de 2002; B: junio de 2002; y C: abril de 2011 a lo largo de las carreteras comarcales (ver por ejemplo Figura 49). Señalados con la cifra correspondiente se muestran los puntos de quiebre en los gráficos de Lepeltier (1969) que separan la población de fondo (inferior) de las poblaciones anómalas (superior).

3.1.1. Estudio regional: marzo y junio del 2002.

Tal como queda reflejado en la Tabla 3, el primero de los estudios regionales (Figura 49) realizados en 2002 se llevo a cabo en marzo y mostró una concentración media de Hg_{gas} de 213,7 ng m⁻³ con una media geométrica de 38,8 mg m⁻³ y con un valor máximo medido de 9.485 ng m⁻³. El segundo de los estudios regionales realizado en junio de ese mismo año, mostro unos valores ligeramente inferiores con una media de 195,7 ng m⁻³ y una media geométrica de 29,1 ng m⁻³ y con un valor máximo medido de 6.892 ng m⁻³.

Zona y Fecha	N	Media	SD	MG	Max	Tº (ºC)	Clima
Distrito, marzo 2002	15.337	213,9	644,9	38,8	9.485	10-15	Nublado
Distrito, junio 2002	3.760	195,7	514,2	29,1	6.892	10-15	Nublado
Distrito, abril 2011	16.032	93,4	272,8	28,6	6.551	22-35	Despejado
Almadén, marzo 2002	9.037	352,7	811,5	107,6	9.485	10-15	Nublado
Almadén, junio 2002	1.575	270,6	628,2	49,6	6.892	10-15	Nublado
Almadén, abril 2011	5.979	33,3	44,9	22,5	916	22-35	Despejado
Las Cuevas, marzo 2002	175	7,5	7,7	5,0	51	10-15	Nublado
Las Cuevas, junio 2002	142	23,9	34,3	10,9	234	10-15	Nublado
Las Cuevas, abril 2011	1.483	337,5	610,7	84,2	4.429	22-35	Despejado
Almadenejos, marzo 2002	1.617	11,6	10,1	9,0	126	10-15	Nublado
Almadenejos, junio 2002	355	26,1	31,2	12,0	188	10-15	Nublado
Almadenejos, abril 2011	3.756	29,1	89,6	13,8	2.228	22-35	Despejado
El Entredicho, marzo 2002	932	27,7	45,5	18,0	605	10-15	Nublado
El Entredicho, junio 2002	984	291,3	567,6	68,0	3.111	10-15	Nublado
El Entredicho, abril 2011	3.582	181,1	349,1	82,2	6.551	22-35	Despejado

Tabla 3. Resumen de los datos de las encuestas regionales, realizada en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. N: Número de determinaciones; MG: media geométrica; Max: Concentración máxima registrada. Todos los datos están en ng m⁻³.



Figura 49. Procedimiento estándar del grupo de trabajo de Almadén (UCLM) para la medición de Hg_{gas} desde un vehículo, en este caso, en el Distrito Minero de Andacollo (Chile) (Higueras et al., 2005). Un procedimiento análogo se utilizó en las carreteras comarcales y caminos transitables en automóvil de Almadén.

La gran diferencia entre la media geométrica y la media aritmética refleja el carácter altamente sesgado de ambos conjuntos de datos que ya sugería el carácter log-normal de la distribución. Debido a este carácter, clásicamente con una mayor parte de los datos correspondientes a valores bajos, la media geométrica resulta más adecuada para reflejar las concentraciones medias “reales”. No obstante, incluso las medias geométricas del distrito de Almadén son considerablemente anómalas en comparación con los valores medios de zonas de fondo: 2-3 $ng\ m^{-3}$ (p.ej., Wangberg et al., 2001) o incluso los 3,4 $ng\ m^{-3}$ de media medidos en un sitio industrial como Puertollano, situado a unos 70 km al oeste de Almadén.

Es interesante resaltar aquí que los valores medidos son más altos en marzo que en junio, a pesar de los días más luminosos y cálidos de junio. Esto puede explicarse debido a la inactividad de la metalurgia de Almadén en el momento en que se realizó el estudio, la cual llevaba cerradas algunas semanas. En función de los resultados obtenidos se identificó como principal fuente de emisión de mercurio el complejo metalúrgico y minero de Almadén, donde se han descrito valores de mercurio de hasta

20.000 ng m⁻³ (Higueras et al., 2010). Las principales fuentes de emisión en Almadén eran la planta metalúrgica, el sistema de ventilación de la mina subterránea (que bombea aire dentro y fuera de la mina), las escombreras y las gotas de mercurio nativo que cubren el suelo del complejo.

No obstante y considerando el tamaño del distrito minero de Almadén era esperable que existieran otras fuentes de mercurio gaseoso. Teniendo en cuenta que la concentración de mercurio en el suelo es el factor dominante que controla las emisiones de mercurio de mercurio (Gustin et al., 2002; Scholtz et al., 2003), una zona con un suelo enriquecido en mercurio está destinado a ser una importante fuente de mercurio atmosférico. Si se considera que un sustrato está enriquecido cuando éste supera los 0,1 mg kg⁻¹ de Hg (Gustin et al., 2003), podemos entonces considerar el distrito de Almadén como muy enriquecido, con concentraciones que varían entre los 6 y los 8.889 mg kg⁻¹ (Higueras et al., 2003). En este sentido se diferenciaron cuatro sectores del distrito que poseen valores mucho más altos que los valores normales de GEM, que son, en orden decreciente:

1. Almadén: principalmente la mina subterránea y las instalaciones metalúrgicas.
2. Almadenejos: instalaciones metalúrgicas abandonadas.
3. El Entredicho: tanto la mina a cielo abierto, ahora inactiva, como las escombreras de la misma.
4. Las Cuevas: la mina subterránea y las escombrera

La anomalía de Almadén (el pueblo y sus alrededores), con una media geométrica de 107,6 ng m⁻³ en marzo y de 49,6 ng m⁻³ en junio de 2002 (Tabla 3), se encontraba fuertemente controlada por las emisiones de la metalurgia. Por ejemplo, una medición estática de 67 minutos, el 26 de junio del 2002, entre las 11:00 a.m. y las 12:07 p.m., a la entrada del recinto metalúrgico (a 250 m de la chimenea), mostró un valor promedio muy alto de 14.236 ng m⁻³ (SD = 5.326).

Un análisis estadístico de los datos distritales (mediciones en las carreteras comarcales y mediciones puntuales) permite observar adecuadamente las variaciones estacionales en el distrito (Figura 50). Podemos observar una población anómala en marzo que comenzaba en 316 ng m^{-3} , mientras que en junio este valor de umbral subía a los 630 ng m^{-3} . Así y a pesar del cese de la actividad metalúrgica en el distrito el análisis poblacional de Lepeltier (1969) nos entrega un cuadro más “razonable” sobre la distribución de valores que las meras medias o medias geométricas. Por su parte en 2011 se nota un descenso espectacular de los valores de umbral observándose tres poblaciones: de fondo, de transición y anómala. A destacar que las dos últimas empiezan en valores tan bajos como 8 y 24 ng m^{-3} , marcando claramente el cese definitivo de las actividades metalúrgicas en Almadén en 2003 y los trabajos de restauración de la gran escombrera de calcinados. Por su parte los valores correspondientes a las inmediaciones de Almadenejos (donde se localizaba la antigua metalurgia) eran relativamente bajos, tanto en 2002 como en 2011 (Figura 50).

Las Cuevas y El Entredicho (Cuadros 9, 10) terminan de redondear este estudio ambiental (Figura 21). Mientras que Las Cuevas era una mina subterránea, El Entredicho constituía una gran operación a cielo abierto, lo que se reflejaba claramente en los quiebres poblacionales de 2002. Así El Entredicho

Cuadro 9

“Despite restoration works carried out in 2004, the Las Cuevas complex can still be regarded as hotspot of mercury contamination, with large anomalies above $800 \mu\text{g g}^{-1} \text{ Hg}$ (soils) and 300 ng Hg m^{-3} (air). In the case of soils, high, and persistent concentrations above $26 \mu\text{g g}^{-1} \text{ Hg}$ extend well beyond the complex perimeter for more than 2 km. These concentrations are about three orders of magnitude above world baselines. The same applies to mercury in air, with high concentrations above 300 ng Hg m^{-3} inside the perimeter, which nonetheless fade away in a few hundred meters.

Air contamination modelling (Hg gas) predicts formation of a NW–SE oriented narrow plume extending for a few hundred meters from the complex perimeter. The geographic isolation of Las Cuevas and its mining past make the complex an ideal site for mercury stocking. The only potential environmental hazards are the raising of livestock only a few hundred meters away from the complex and flash floods.”

Fuente: Llanos et al. (2010)

Cuadro 10

In the Valdeazogues River course, the old mine of El Entredicho produces a strong contrast between contents upstream ($0.150 \mu\text{g/l}$) and downstream this point ($0.780 \mu\text{g/l}$ in average). The second main source of mercury is Los Alamos river, the site of Las Cuevas mine ($0.368 \mu\text{g/l}$). After that, the next location with high mercury contents is the town of Almadén, with La Pila ($0.626 \mu\text{g/l}$) and Azogado ($1327 - 1733 \mu\text{g/l}$) streams draining the area. The rest of the drainage network has Hg contents lower in average ($0.006 - 0.413 \mu\text{g/l}$).

Fuente: Higuera y Esbrí (2005)

emitía más que Las Cuevas y sus poblaciones anómalas comenzaban en 20 (marzo) y en 223 y 1.258 ng m^{-3} (junio) (Figura 51). En abril de 2011 el valor de umbral es mucho más bajo (26 ng m^{-3}) (Figura 51) y puede ser debido al hecho de que la labor minera del tipo corta a cielo abierto había sido cubierta por un lago y las escombreras habían sido restauradas. Por su parte Las Cuevas también refleja correctamente su historial minero-ambiental y así en marzo y junio de 2002 los valores de umbral estaban en 14 (marzo) y en 28 y 79 ng^{-3} (junio). Sin embargo en abril de 2011 se nota un incremento de estos valores hasta un umbral en 112 ng m^{-3} , lo cual puede ser explicado por el almacenaje en Las Cuevas de mercurio líquido en una antigua nave industrial del complejo (p.ej., Llanos et al., 2010) (Figura 51).

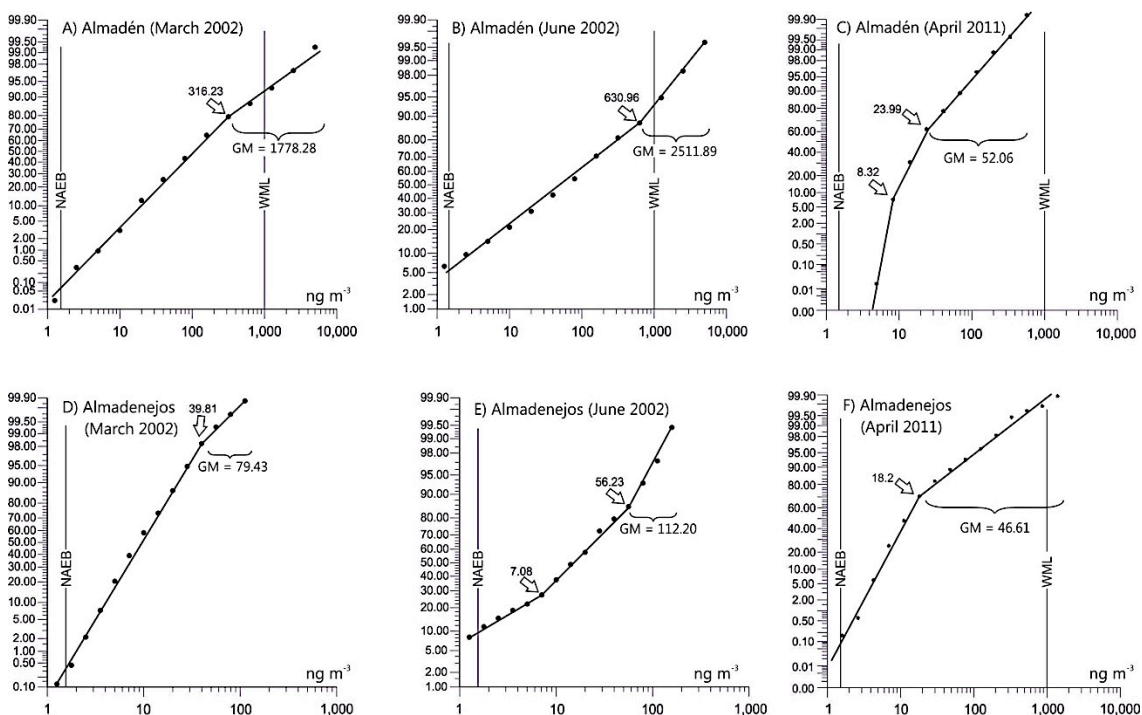


Figura 50. Gráficas de Lepeltier que representan poblaciones “normales” y “anómalas” de: A: de Almadén, B: de la ciudad y C: alrededores (mina subterránea principal, planta metalúrgica) en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011, y D-F: de la Almadenejos ruinas de la antigua metalúrgica sitio en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. GM: la media geométrica de la correspondiente anómala las poblaciones.

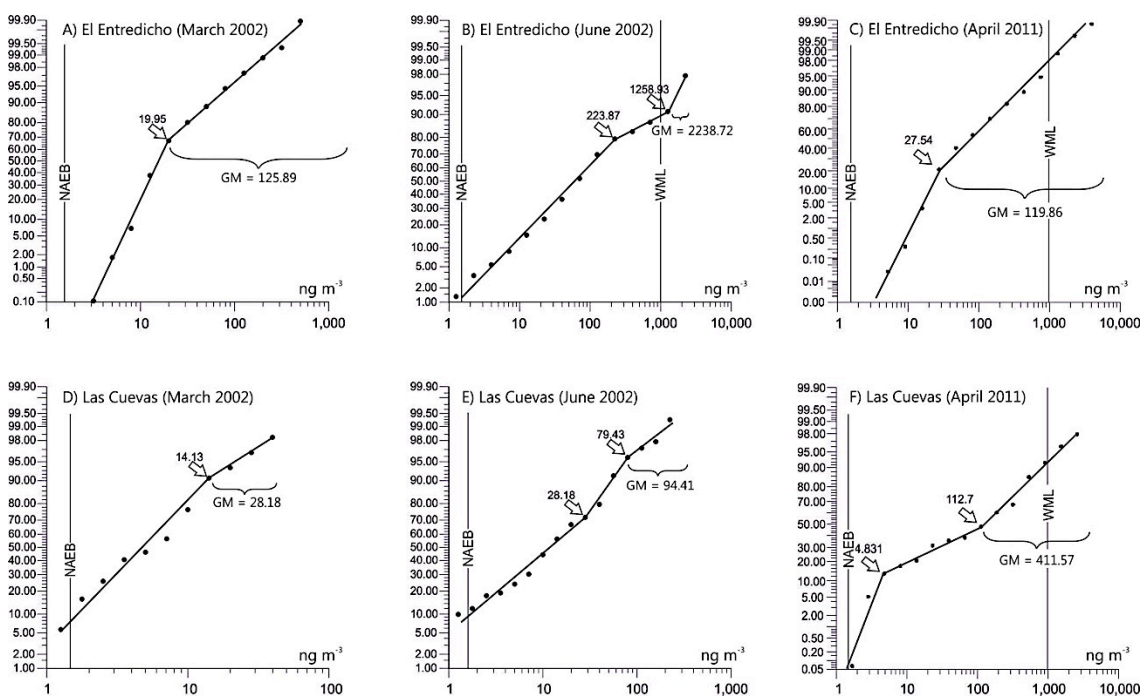


Figura 51. Gráficos Lepeltier de distribución que representan las poblaciones normales y anómalas de: A-C: El Entredicho (mina a cielo abierto inactiva) y los depósitos de minerales, en marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011, y D-F: de la zona de la mina de Las Cuevas durante marzo de 2002, junio de 2002 y abril de 2011. GM: media geométrica de las correspondientes poblaciones anómalas.

Dejando aparte las variaciones estacionales debidas a los cambios drásticos de luminosidad y temperatura de la primavera, el otro factor que controlaba los niveles de Hg_{gas} en estas dos minas era el método de extracción. Por ejemplo la población anómala de junio en El Entredicho (mina a cielo abierto) se inicia en un valor 63 veces superior al valor en que se inicia en Las Cuevas (mina subterránea), lo que sugiere que la exposición a gran escala del mineral representa la mayor parte de los niveles de GEM observados, y no la presencia de escombreras, que se encontraban presentes en ambas minas. La razón en la que se basa esta idea es la siguiente: al igual que sucede con los suelos contaminados, en el cuerpo mineralizado de sulfuros de la mina el mercurio se transformaba en parte en mercurio gaseoso (p.ej., Carr et al., 1986). Este mercurio gaseoso que se encuentra en la roca permeable consigue salir hasta la superficie. Sin embargo, los fenómenos de sorción en las fases de óxido, tales como la

goethita [FeO(OH)] pueden impedir la fuga de mercurio a la atmósfera (Carr et al., 1986). Esto podría explicar por qué el yacimiento de Las Cuevas emitía menos que el mineral expuesto de El Entredicho.

Dicho esto, es importante señalar que estos estudios se realizaron en su momento (2002) con las limitaciones propias de los medios utilizados y las derivadas de las características de las zonas estudiadas. Por ejemplo, los estudios se realizaron a lo largo de las carreteras y caminos disponibles, en ocasiones debido a la imposibilidad de acceder a las labores mineras, lo que podría haberse traducido en una subestimación de las concentraciones de mercurio gaseoso en estos sitios mineros, sobre todo Las Cuevas y El Entredicho.

3.1.2. Estudio regional: abril 2011.

Este estudio se realizó el 28 de abril del 2011, con cielos despejados y una temperatura media de 20,9 °C durante las horas que duró la monitorización (10:00 a 17:00). Se emplearon dos equipos Lumex, uno en la zona del pueblo de Almadén y otro para el resto del distrito. Los resultados indicaron que la mayor parte del distrito tenía concentraciones de Hg_{gas} equivalentes a las medidas en el 2002. Sin embargo, en la zona de Almadén se observó una disminución drástica hasta aproximadamente los 35 ng m⁻³ (Tabla 3), lo que refleja la efectividad de las obras de restauración de la gran escombrera de estériles de calcinación de la metalurgia de Almadén (Figura 52), un hecho que se describirá con más detalle en el siguiente apartado.



Figura 52. Instalaciones minero-metalúrgicas de la mina de Almadén. A la izquierda, la escombrera de calcinados antes de las labores de restauración; a la derecha, durante los trabajos de rehabilitación (Oyarzun et al., 2011).

Un análisis detallado de las mediciones obtenidas (Figura 50) indica un decrecimiento importante en el umbral de la población anómala de Almadén a $8,3 \text{ ng m}^{-3}$, además de la presencia de una población de transición situada entre $8,3$ y 24 ng m^{-3} contra los 316 y 631 ng m^{-3} para marzo y junio del 2002. El máximo valor y la media de los resultados (Tabla 3) confirman el decrecimiento en las concentraciones de Hg_{gas} para el área de Almadén. Por el contrario, como comentábamos anteriormente, el almacén de mercurio de Las Cuevas, y especialmente la zona en la que se encuentran los tanques de almacenamiento de mercurio, registran un incremento de los valores máximos y la media en las concentraciones. Por su parte las variaciones en la concentración de GEM en Almadenejos y en El Entredicho (Tabla 3) fueron de menor importancia.

3.1.3. Almadén: efectos de las obras de restauración de la escombrera

Las obras de restauración que se llevaron a cabo en la escombrera principal de Almadén entre los años 2006 y 2008 disminuyeron notablemente las concentraciones de Hg_{gas} de la zona. Esta afirmación se basa en 12 estudios llevados a cabo desde marzo del 2003, antes de las obras de restauración, en mayo y septiembre del 2006, durante las obras de restauración; y en septiembre y octubre del 2007, cuando la escombrera se encontraba ya cubierta por tierra. Tres estudios adicionales se realizaron en el bienio 2010 – 2011, tras la replantación de la escombrera restaurada. A pesar de que estas monitorizaciones “expres” no son idénticas a las anteriores,

cubren áreas ligeramente diferentes y las condiciones climáticas fueron variables, éstas muestran claramente varios hechos en lo que respecta a las emisiones de Hg_{gas} . Como sería de esperar, las emisiones aumentaron durante la etapa en la que se removieron las escombreras y después disminuyeron a valores muy bajos cuando se terminaron las obras de restauración (Figura 53).

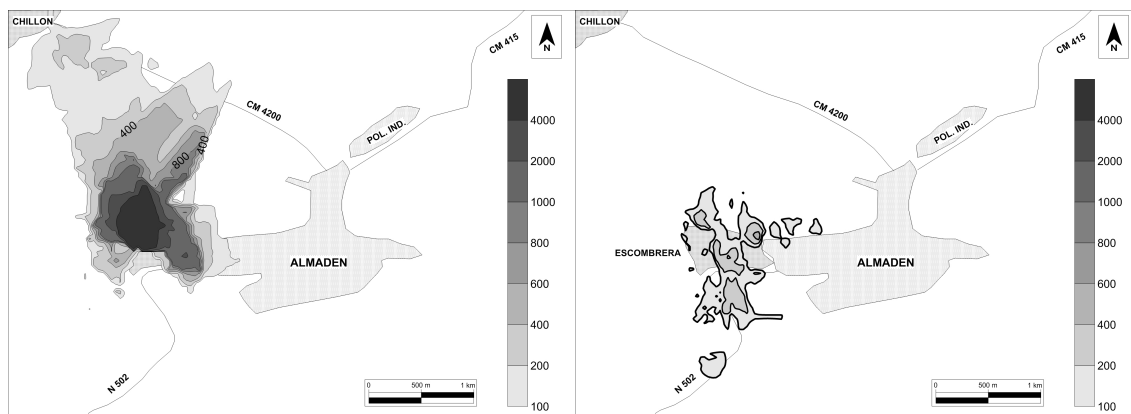


Figura 53. Valores de Hg_{gas} medidos durante la restauración de la escombrera de Almadén (izquierda) y tras esta restauración (derecha). Mediciones con el LUMEX RA-915+ (Higueras et al., 2010; Oyarzun et al., 2011).

Esta disminución es de particular interés para la salud humana, ya que las cifras de emisiones disminuyeron por primera vez desde la época pre-industrial, hasta unas condiciones aceptables por las principales agencias de control medioambiental, tales como: la ATSDR (1999) que cifra el nivel de riesgo en 200 ng m^{-3} , la USEPA (2007) cuyo nivel de referencia para la concentración de mercurio en aire es 300 ng m^{-3} , y la OMS (2000) que establece el límite para exposición de mercurio en aire en 1000 ng m^{-3} .

3.1.4. Partículas en suspensión.

Desde marzo del 2011 hasta julio del 2012, es decir, con posterioridad al cese de las actividades mineras y metalúrgicas y a la restauración completa de la escombrera principal de la mina, se ha empleado un captador de alto volumen para analizar las partículas que se encuentran en suspensión en el aire, los resultados obtenidos se detallan en la siguiente tabla:

Nº	Fecha	Ciclo	Noche/Día	Partículas (ng m ⁻³)	Hg (mg kg ⁻¹)	Hg (ng m ⁻³)
2	31/03/11	12h-12h	Noche	20,12	55,65	1,12
4	15/04/11	12h-12h	Día	46,11	28,13	1,30
5	05/05/11	12h-12h	Día	13,13	105,65	1,39
6	27/05/11	12h-12h	Día	23,10	49,67	1,15
7	10/06/11	12h-12h	Día	21,31	76,14	1,62
10	20/10/11	12h-12h	Día	14,44	42,45	0,61
11	27/10/11	12h-12h	Día	18,13	25,76	0,47
15	01/12/11	12h-12h	Noche	17,70	18,38	0,33
16	22/12/11	12h-12h	Noche	16,15	4,63	0,07
17	04/01/12	12h-12h	Noche	19,09	5,86	0,11
18	19/01/12	12h-12h	Noche	21,03	69,45	1,46
19	01/02/12	12h-12h	Día	14,80	1,95	0,03
20	09/02/12	12h-12h	Noche	14,96	22,17	0,33
21	20/02/12	12h-12h	Día	28,13	31,68	0,89
22	27/02/12	12h-12h	Noche	26,55	21,70	0,58
23	05/03/12	12h-12h	Día	19,44	27,98	0,54
24	13/03/12	12h-12h	Noche	19,37	14,26	0,28
25	19/03/12	12h-12h	Día	29,29	28,09	0,82
26	26/03/12	12h-12h	Noche	26,03	14,39	0,37
27	11/04/12	12h-12h	Día	19,01	14,61	0,28
28	23/04/12	12h-12h	Noche	40,00	2,35	0,09
29	15/05/12	12h-12h	Noche	41,39	6,23	0,26
30	23/05/12	12h-12h	Día	27,42	29,01	0,80
31	08/06/12	12h-12h	Noche	29,05	23,92	0,69
32	15/06/12	12h-12h	Día	29,48	41,07	1,21
33	02/07/12	12h-12h	Noche	34,68	36,53	1,27
34	19/07/12	15h-9h	Día	50,60	25,26	1,28

Tabla 4. Concentraciones de partículas y Hg obtenidas mediante el captador de alto volumen.

El contenido total en partículas en suspensión (TPS) está en un rango entre 12 y 51 ng m⁻³, muy inferiores al límite máximo permitido por la Unión Europea de 50.000 ng m⁻³ en un periodo de 35 días (DIRECTIVA 1999/30/CE). En Almadén las fuentes de emisión de partículas en suspensión de un ambiente típicamente urbano están ausentes, por lo que los valores máximos corresponden a situaciones excepcionales de dinámica global de la atmósfera que introducen en el medio una cantidad anómala de partículas en suspensión. En este sentido se ha podido identificar la coincidencia de sucesos de intrusiones de polvo sahariano en los máximos contenidos de TPS (Figuras 54, 55 y 56),

en los que las concentraciones de mercurio en TPS eran excepcionalmente bajas. Estas intrusiones de polvo sahariano (también demoninadas episodios de calima sahariana) tienen su origen en las tormentas de polvo que ponen en suspensión una gran cantidad de material compuesto esencialmente por cuarzo, carbonatos, minerales de arcilla, polen, esporas y bacterias. Estos aerosoles recorren grandes distancias y alcanzan el continente europeo con gran regularidad (McIlveen, 1998).

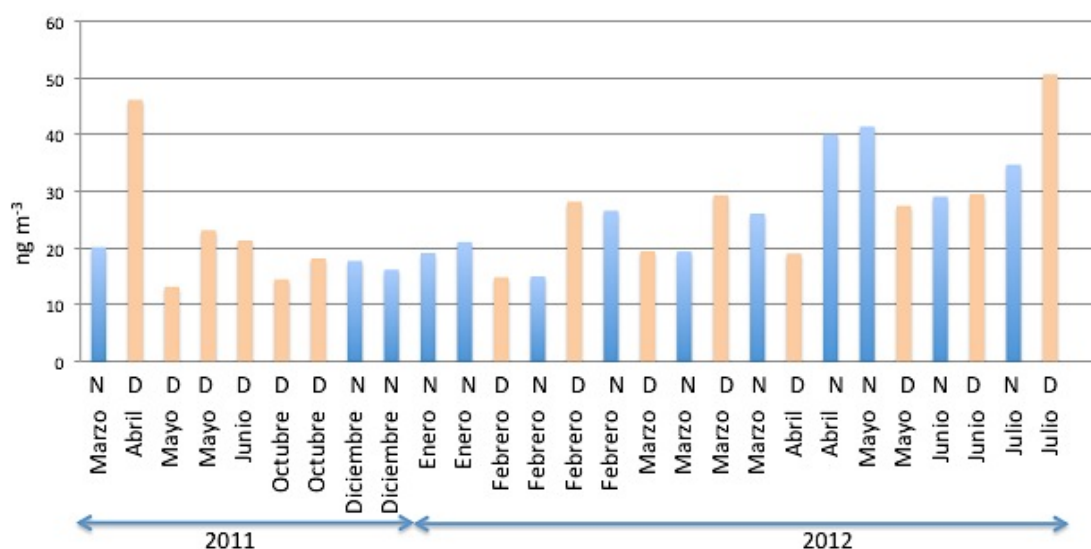


Figura 54. Concentraciones promedio de partículas en suspensión en los periodos de muestreo.

Como se puede observar en la foto del satélite AQUA (Figura 55), ésta sería la imagen de un episodio africano en el mediterráneo. (www.caib.es).

Durante estos períodos las concentraciones de mercurio en el polvo recogido estuvieron en un rango de 2,3 a 28 mg kg⁻¹, inferiores en todo caso al promedio en partículas durante todo el período de muestreo (30 mg kg⁻¹). Los procesos de mezcla de los aerosoles saharianos con las partículas de la zona de estudio produjeron una gran dilución en éstas concentraciones de mercurio.

Existen diferentes modelos meteorológicos de transporte a gran escala (una lista completa de éstos puede encontrarse en Fraile et al., 2006). De estos se ha elegido el modelo HYSPLIT para identificar los episodios de intrusiones saharianas (Figura 56).

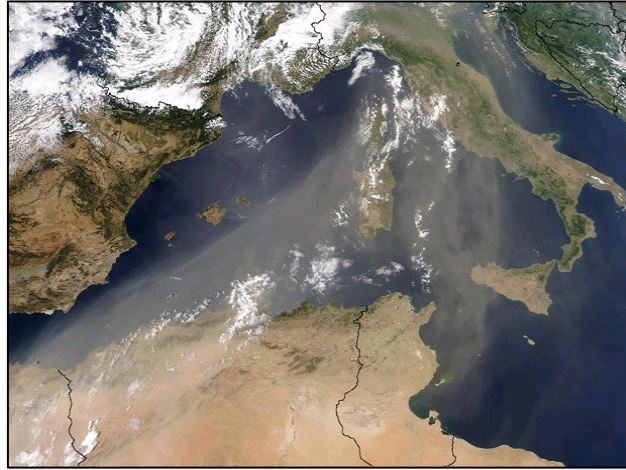


Figura 55. Foto satélite AQUA: Calima sahariana sobre el Mediterráneo. (www.caib.es)

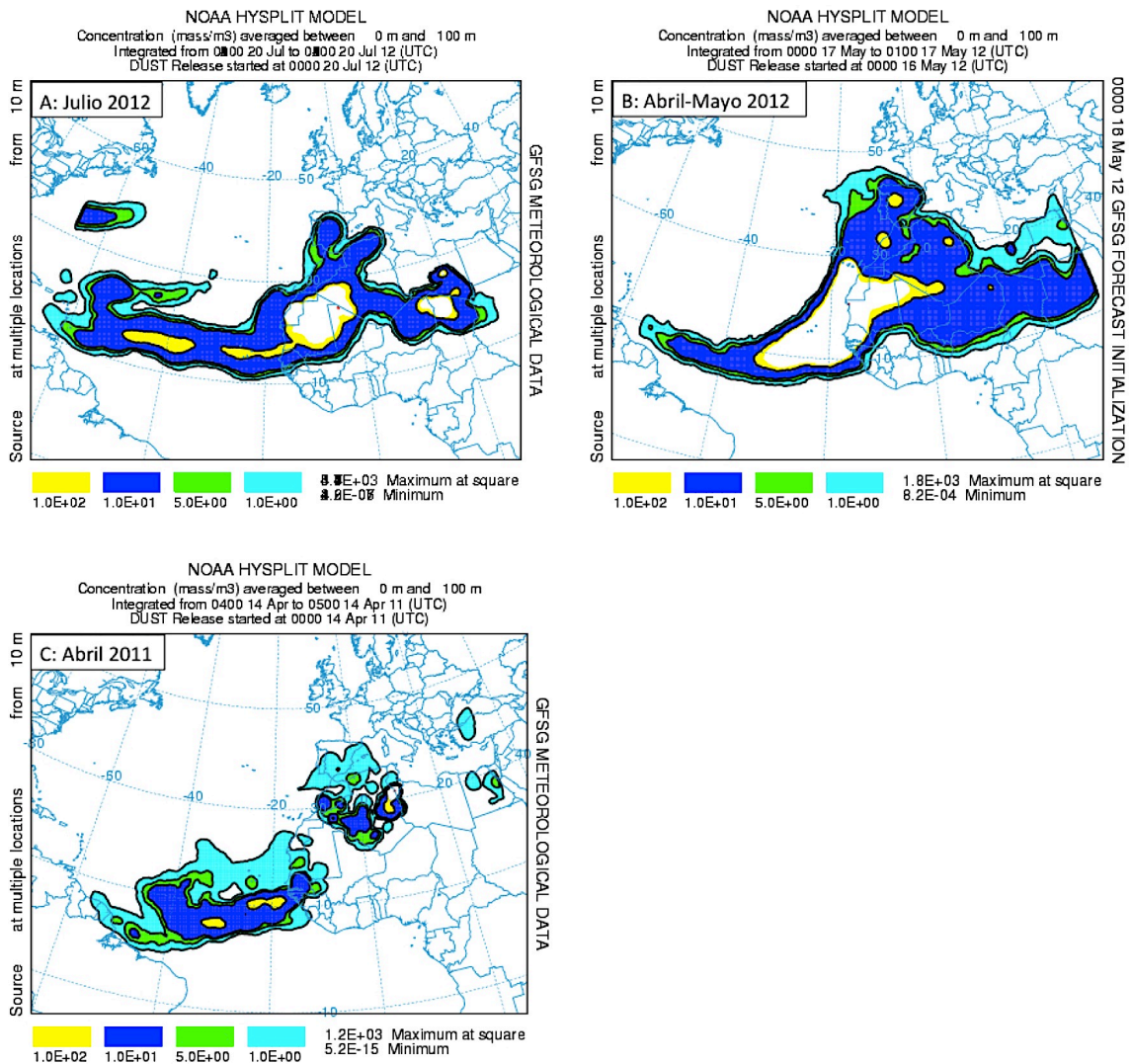


Figura 56. Intrusiones de polvo sahariano según el modelo HYSPLIT en las fechas de los máximos contenidos de TPS: A: Julio 2012, B: abril-mayo 2012, C: abril 2011.

También se ha podido determinar que las concentraciones de mercurio en TPS son mayores, en general, en los ciclos diurnos que en los ciclos nocturnos (Figura 57), debido seguramente a la mayor presencia de mercurio gaseoso en la atmósfera en esos períodos de tiempo y a la capacidad de adsorción que las partículas de composición arcillosa tienen sobre este mercurio gaseoso. También puede observarse que existe una correlación entre el mercurio que, simultáneamente, se ha medido con el equipo Tekran y la concentración de partículas en los filtros, en ausencia de intrusiones saharianas (Figura 58), indicando que si no hay intrusiones de aire procedentes de otros lugares la concentración de mercurio en las partículas del aire se mantiene notablemente constante.

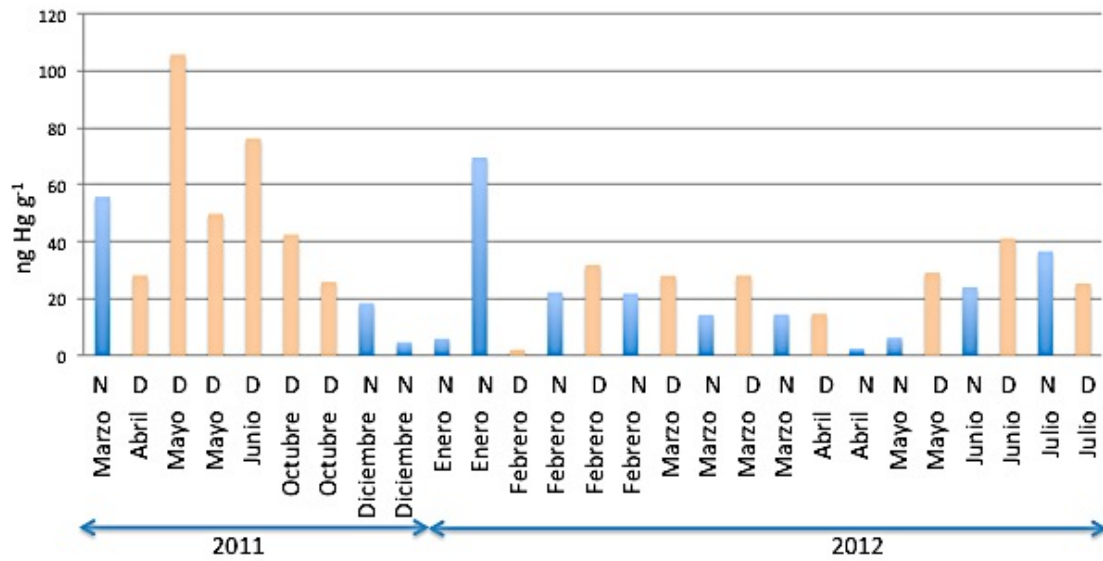


Figura 57. Grafico de las concentraciones de Hg medidas. N: ciclo nocturno; D: ciclo diurno.

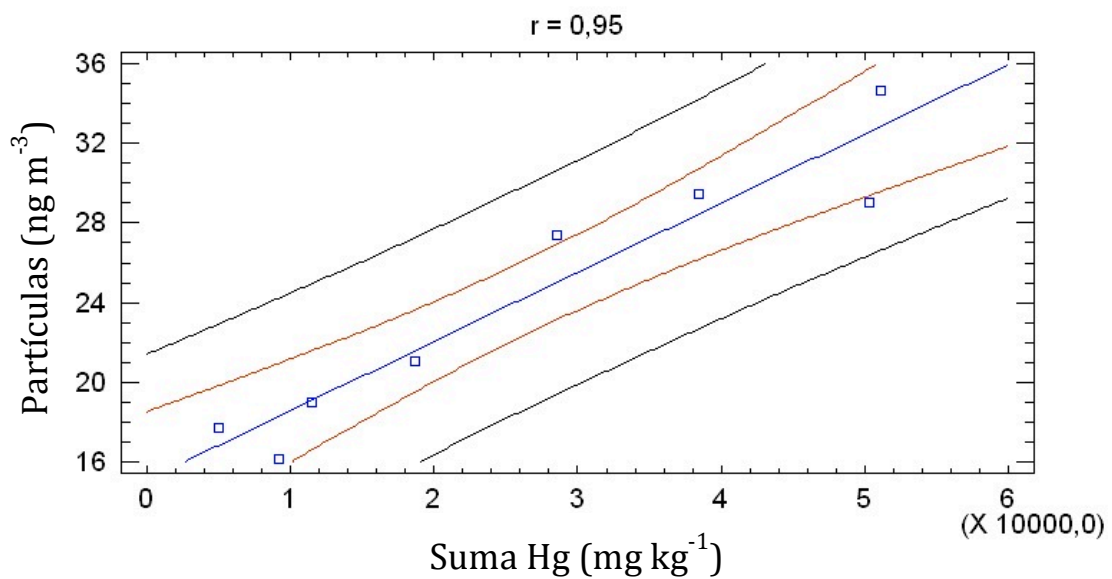


Figura 58. Grafico que enfrenta la concentración de partículas en los filtros con la cantidad total (suma) de Hg⁰ medido mediante el equipo Tekran durante el periodo de uso del filtro.

Así mismo, en un periodo anual se observa que las concentraciones de mercurio en TPS siguen los mismos patrones que los observados en el mercurio gaseoso, es decir, son mayores durante la primavera y el verano, cuando la temperatura y radiación solar son más elevadas, que durante el otoño y el invierno. En primavera y verano los promedios nocturnos son mayores que los diurnos, un fenómeno que puede deberse a

la ausencia de intercambio convectivo en las capas bajas de la atmósfera, que se traduce en concentraciones promedio de mercurio gaseoso más elevadas (hay menos efecto de dilución por ausencia de viento) y por tanto, también en TPS (Lindberg y Mayers, 2001).

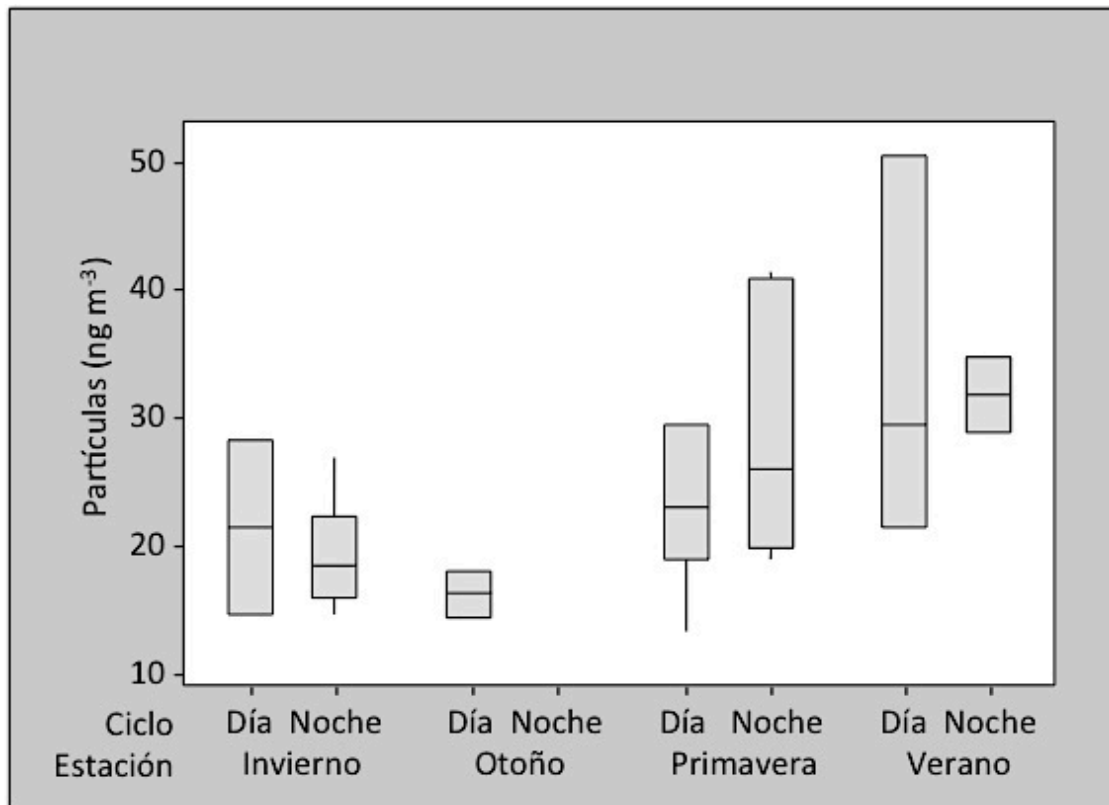


Figura 59. Concentraciones de TPS por estaciones y ciclos diurnos/nocturnos.

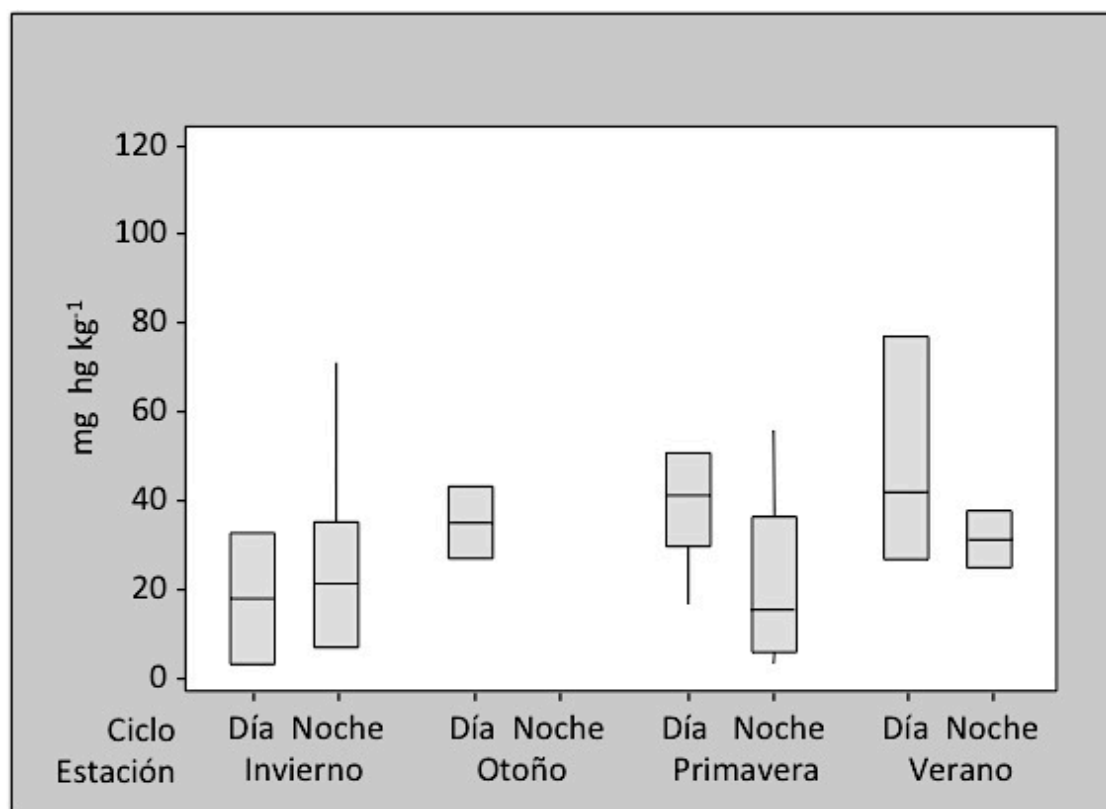


Figura 60. Concentraciones de mercurio en TPS por estaciones y por ciclos diurnos/nocturnos.

Para tratar los datos obtenidos del captador de partículas se ha optado por dividirlos en función de las variables meteorológicas de un año, es decir las estaciones, y la variación diarias más significativas: día y noche. Como se puede observar en las figuras 59 y 60 la concentración de partículas captadas es mayor en verano, así como la concentración de mercurio que también es superior en verano. De la misma forma, la cantidad de partículas captadas y la concentración de mercurio es menor en invierno, lo cual está en consonancia con los factores meteorológicos que afectan, de forma más pronunciada, al mercurio: la temperatura y la radiación solar, que son directamente proporcionales a la concentración de mercurio: a más temperatura y radiación solar, más mercurio en aire, también debe tenerse en cuenta que la precipitación, que retira las partículas del aire y las fija en el suelo, es muy superior en invierno que durante el resto del año y prácticamente inexistente en verano. Es importante destacar que la dispersión de los datos es mucho mayor durante el ciclo diurno que durante el ciclo nocturno, lo que puede atribuirse al movimiento propio de un núcleo urbano, tráfico y afluencia de gente, mayores durante el día, sobre todo teniendo en cuenta que el

captador se encuentra localizado en un centro docente abierto únicamente durante el día.

Con el objetivo de delimitar con mas claridad la procedencia de las partículas y el mercurio que contienen en los filtros obtenidos del captador de partículas, se han realizado una serie de gráficos tipo “rosa de los vientos” en los que se puede observar las direcciones dominantes de ambos parámetros.

En las figuras 61 y 62 se observa como la principal dirección de la que provienen las concentraciones mayores de partículas es OSO, que indica la entrada de vientos procedentes del Atlántico y del Sahara. Las concentraciones más altas de mercurio, en cambio, proceden de ONO, indicando la fuente principal de emisión de mercurio de Almadén, es decir, el cerco minero-metalúrgico. En esta dirección se encuentra la mina de Almadén y su escombrera, el principal foco de emisión de mercurio que se puede encontrar en la actualidad en Almadén. Esto parece indicar que, aunque las obras de restauración llevadas a cabo en la escombrera han sido realmente efectivas descendiendo las emisiones de mercurio gas en la atmosfera, los vientos pueden levantar, y de hecho lo hacen, las partículas de la escombrera y trasladarlas con la consiguiente dispersión de partículas respirables cargadas con mercurio.

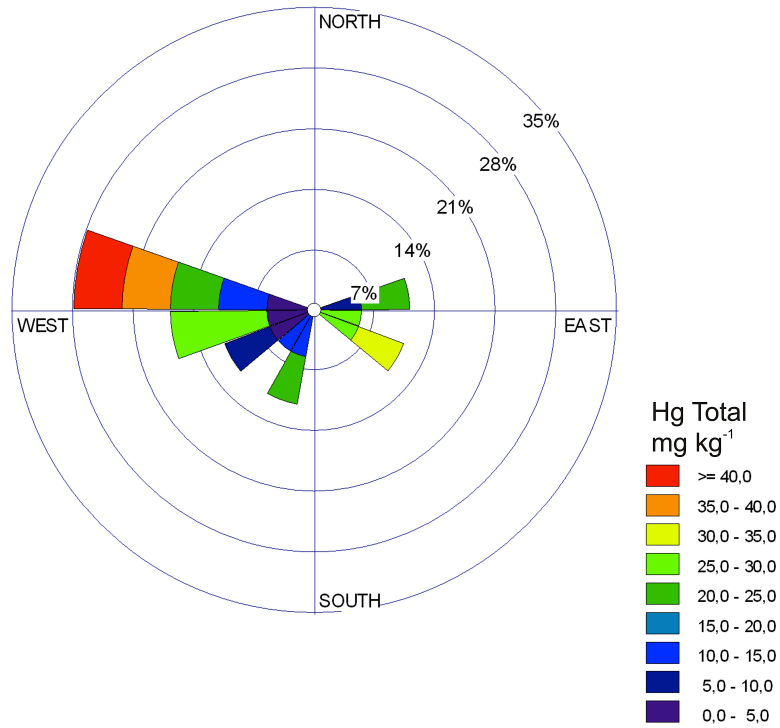


Figura 61. Grafico tipo “rosa de los vientos” con centro en el captador de partículas, indica la dirección predominante de los vientos, con el contenido en mercurio.

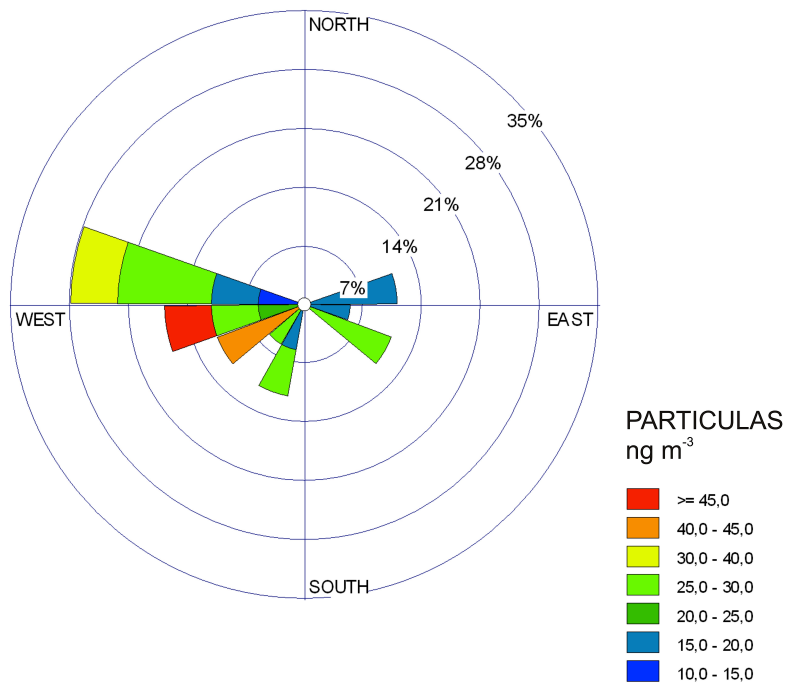


Figura 62. Grafico tipo “rosa de los vientos” con centro en el captador de partículas, indica la dirección predominante de los vientos con la cantidad de partículas.

3.1.5. Mediciones con el Tekran en Almadén.

Durante el periodo comprendido entre Noviembre del 2011 y Septiembre del 2012, se ha estado midiendo mercurio gaseoso elemental (GEM) en Almadén con el equipo Tekran. El equipo se encontraba situado en el Laboratorio de Biogeoquímica de metales pesados, localizado en la Escuela de Ingeniería Minera e Industrial de Almadén (EIMIA) (Figura 63).



Figura 63. Localización del equipo Tekran en Almadén y principales focos identificados de emisión de mercurio.

Durante los años 2006-2008 se realizaron en Almadén una serie de trabajos con el objetivo de restaurar la escombrera de la mina de Almadén. Dichos trabajos de restauración tuvieron un gran efecto en el descenso de las emisiones de GEM del área, como se ha explicado ya en la presente Tesis, en el apartado 3.1.3. El equipo del IGeA realizó 12 monitorizaciones en el área antes, durante los procesos de suavizamiento de

las pendientes y cubierta de la escombrera, y después de la finalización de los trabajos de restauración. Las monitorizaciones mostraron el ascenso de las concentraciones de GEM durante los trabajos de movimiento de tierras y como descendieron a niveles muy bajos una vez que los trabajos de restauración finalizaron. Hay que resaltar que tras la restauración por primera vez en la época industrial se han alcanzado niveles de GEM en aire por debajo de los niveles de seguridad de 200 ng m^{-3} de la ATSDR (1999), del nivel de referencia de 300 ng m^{-3} propuesto por la USEPA (2007) y también del nivel de 100 ng m^{-3} de la guía para la calidad del aire de la OMS (2000).

En los años 2011-2012 los valores promedio de GEM en el área de Almadén (Tabla 5) se mantuvieron por debajo del límite más estricto para mercurio en aire (OMS, 2000), aunque alcanzaron máximos que superaban este nivel de referencia, sobre todo en primavera y verano del 2012 (581 y 773 ng m^{-3} respectivamente).

	Media	DS	Mediana	Mínimo	Máximo	n
2011						
Otoño	6,9	7,4	5,5	1,3	111,3	1694
Invierno	13,5	17,1	6,8	1,2	198,1	6855
2012						
Primavera	23,4	35,9	10,5	2,5	581,9	12487
Verano	50,8	68,3	22,4	1,5	773,4	19207
Otoño	24,9	39,0	9,9	2,2	284,9	1614
Invierno	13,4	16,0	7,6	1,0	191,1	5659

Tabla 5. Concentraciones de mercurio gaseoso durante los años 2011-2012 en la EIMIA. Todos los valores de mercurio aparecen en ng m^{-3} . DS: desviación estándar. n: número de determinaciones.

Los ciclos diurnos-nocturnos (Figura 64) ponen de manifiesto la influencia de los flujos convectivos diurnos en la dilución de los contenidos en GEM en el área urbana de Almadén (Lindberg y Mayers, 2001), y cómo son los períodos nocturnos de estabilidad atmosférica los que producen los valores más altos en promedio, superándose en verano el límite de 100 ng m^{-3} de la OMS a las 21:00 HUC⁸. Este hecho de observación deberá de ser confirmado y caracterizado en futuros trabajos mediante el uso de una

⁸ HUC: hora universal coordinada

estación de muestreo “Bowen ratio”, adaptada a la medición de mercurio atmosférico en un área contaminada del distrito.

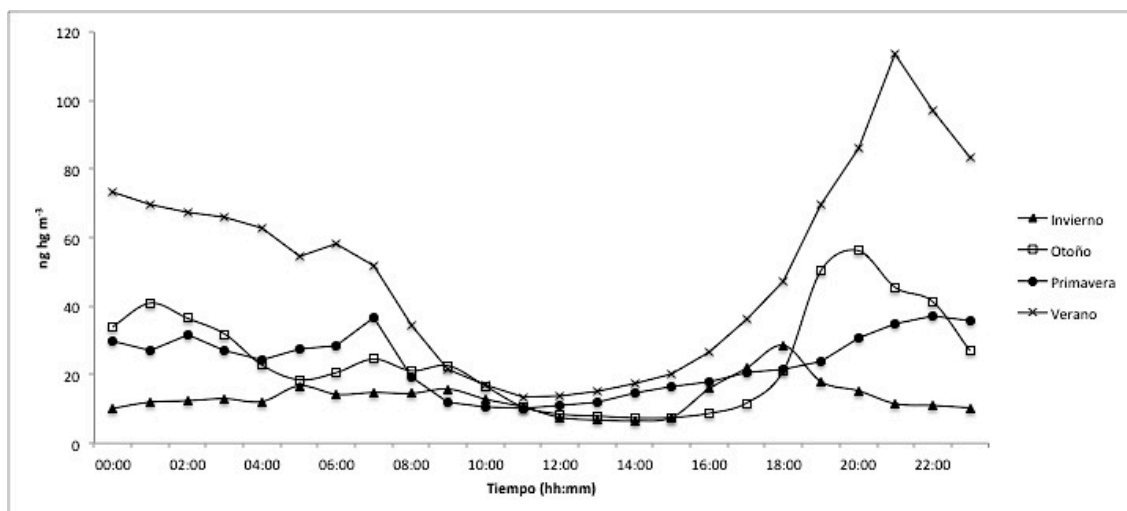


Figura 64. Evolución diaria de las concentraciones de GEM en la EIMIA durante el año 2012. Todos los valores de GEM en ng m^{-3} y las horas en HUC.

La estaciones en las que se registraron valores más elevados de GEM fueron primavera y verano (Figura 65), con más dispersión en la estación en la que las temperaturas y la radiación solar son más elevadas (verano 2012). Estos valores están fuertemente influenciados también por el viento, puesto que las principales fuentes de emisión se encuentran a unos 700 metros al NO del punto de muestreo (Figura 63), pero son un buen indicativo de los contenidos de GEM esperables en la zona habitada de Almadén.

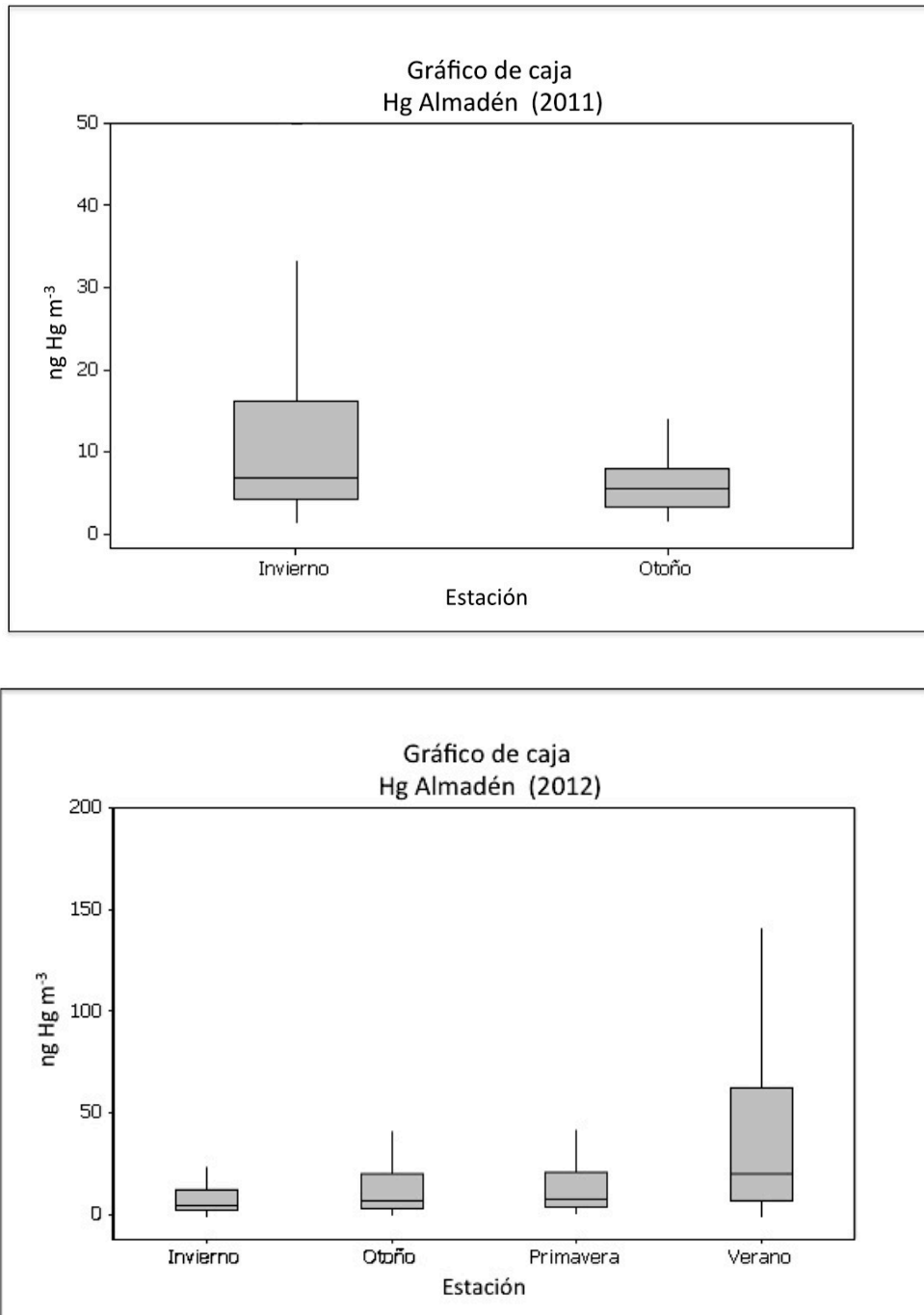


Figura 65. Gráfico de cajas de los contenidos de mercurio gaseoso (GEM) en Almadén en los años 2011 y 2012.

Si observamos la densidad de los valores más frecuentes registrados en el punto de muestreo de la EIMIA (Figura 66), encontramos que durante los períodos más fríos (invierno) la densidad de los valores cercanos al cero es mayor que en el resto de las estaciones. Asimismo se ha podido determinar que los valores superiores a 25 ng m⁻³ son muy poco frecuentes en el invierno, mientras que en el período de verano los

valores se encuentran más repartidos, hay menos valores cercanos a cero y el pico es más extendido, llegando a considerar que el valor de 75 ng m^{-3} es frecuente en verano. Los períodos de primavera y otoño son similares entre sí, e intermedios entre los dos períodos descritos anteriormente.

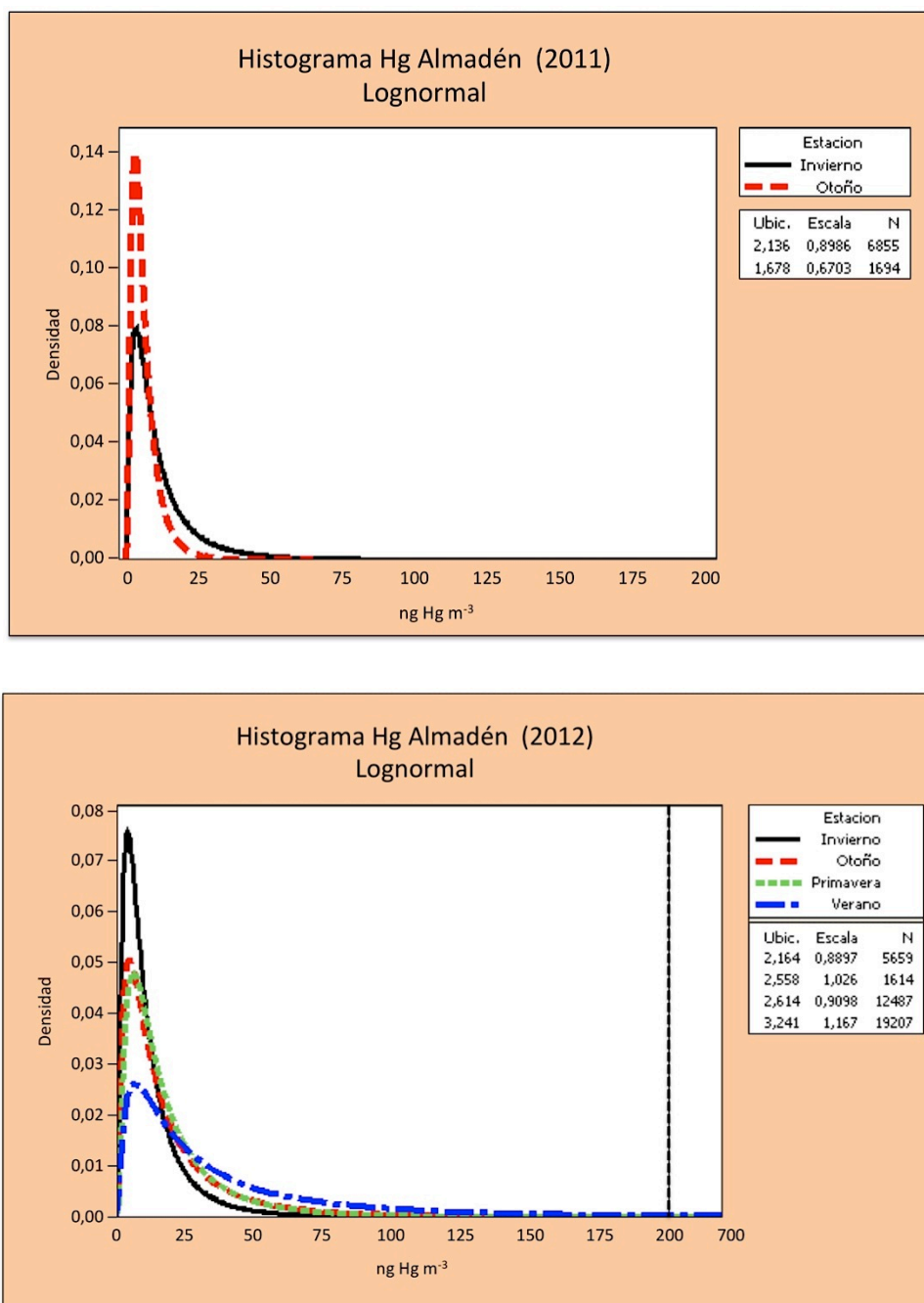


Figura 66. Histogramas de densidad de los contenidos de mercurio gaseoso en Almadén, durante los años 2011 y 2012.

3.2. La zona de Las Cuevas: modelos de emisión de mercurio y datos del equipo

Tekran.

La modelización de las emisiones atmosféricas de mercurio en Las Cuevas con el programa ISC-AERMOD (Llanos, 2011; Llanos et al., 2010) permitió estudiar las múltiples interacciones que pueden ocurrir entre los suelos, el mineral de la mina y la actividad de envasado y manipulación de mercurio para su almacenaje (Figura 67). Para estos fines se empleó el programa para periodos de tiempo de 1 hora, 24 horas y periodos sucesivos hasta llegar a los 11 meses. Se utilizaron datos de emisión de Hg_{gas} , meteorológicos (temperatura, radiación solar, dirección y velocidad de los vientos, precipitación y horas de luz) y usos del suelo. El resultado indicó que las altas concentraciones de Hg_{gas} por encima de 1000 ng m^{-3} eran apreciables solo en el modelo para una hora. A medida que se aumentaba el tiempo se producía una disminución notable del tamaño de la pluma, que finalmente adopta una forma alargada de dirección NO-SE, controlada fuertemente por los vientos dominantes, es decir, la influencia progresiva de los vientos diluía la pluma reduciendo las concentraciones de Hg_{gas} .



Figura 67. Principales elementos antrópicos que influyen directa o potencialmente los fenómenos de especiación y concentración del mercurio atmosférico en Las Cuevas. Procedencia: W. Llanos.

El software AERMOD ignora ciertas particularidades del viento (Venkatram et al., 2004) tales como el serpenteo (crucial en un área con topografía variable como es el caso de Las Cuevas) y sobreestima las concentraciones de contaminantes en el modelado cercano al foco, es decir, en los procesos que impliquen la advección de masas y su difusión. Teniendo esto en cuenta, es posible que a largo plazo la contaminación por Hg_{gas} procedente de Las Cuevas pudiera ser mucho menor de lo previsto.

Por otro lado y en paralelo se realizó en Las Cuevas un estudio de especiación para el mercurio atmosférico mediante el uso del equipo Tekran (2007 – 2009) (Tabla 6) descrito en el apartado 3.1.1 de esta Tesis. Durante este estudio se midieron mercurio gaseoso elemental (Hg_{gas} : GEM), mercurio gaseoso reactivo (Hg_{gas}^{2+} : RGM), mercurio en material particulado (Hg_{part} : TPM) y ozono (O_3). De este estudio se obtuvieron unas medias globales que resultan ser de 226,1 (GEM), 0,148 (RGM) y 0,386 (TPM) $ng\ m^{-3}$, es decir, muy por encima de los valores de fondo medidos en Estados Unidos y Europa (AMAP/UNEP, 2008), con niveles de 1,6 (GEM), 0,04 (RGM) y 0,06 (TPM) $ng\ m^{-3}$.

		Media (3 años)	2007 ⁽¹⁾	2008	2009
GEM ($ng\ m^{-3}$)	Media \pm SD	226,11 \pm 407,50	123,97 \pm 84,17	263,50 \pm 506,58	198,13 \pm 255,33
	Rango	9828 - 0	981,71 - 7,14	9828 - 1,15	9517,19 - 0
RGM ($ng\ m^{-3}$)	Media \pm SD	0,148 \pm 0,403	0,07 \pm 0,119	0,156 \pm 0,585	0,154 \pm 0,271
	Rango	9,307 - 0	1,5 - 0	9,307 - 0	5,710 - 0
TPM ($ng\ m^{-3}$)	Media \pm SD	0,386 \pm 0,814	0,135 \pm 0,142	0,219 \pm 0,502	0,502 \pm 0,956
	Rango	15,875 - 0	0,963 - 0,014	5,980 - 0	15,875 - 0,003
			2009 ⁽²⁾	2010	2011 ⁽³⁾
O₃ ($ng\ m^{-3}$)	Media \pm SD	0,114 \pm 0,080	0,085 \pm 0,043	0,099 \pm 0,06	0,171 \pm 0,106
	Rango	1,69 - 0	0,3 - 0	0,547 - 0	1,696 - 0,016

Tabla 6. Concentraciones medias de GEM, RGM, TPM y Ozono para el área de Las Cuevas. ⁽¹⁾ Desde Noviembre. ⁽²⁾ Desde Julio. ⁽³⁾ Hasta junio.

En lo que se refiere al estudio pormenorizado de la especiación de mercurio en Las Cuevas, pudimos constatar que la elevación de las temperaturas y luminosidad propició que las concentraciones de GEM fueran mayores en primavera y verano; sin embargo el periodo vacacional de verano (durante el cual la actividad laboral en almacén de mercurio de Las Cuevas disminuía considerablemente) hizo que en general las concentraciones de GEM fueran algo superiores en primavera, lo cual pone de

manifiesto la influencia antrópica sobre los fenómenos de emisión (Figuras 68 y 69) (Tabla 7).

MLC	Estación	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O	I
		2007	2007	2007	2007	2008	2008	2008	2008	2009	2009	2009	2009
	N	1	10	2	3	2	3	2	2	2	4	3	1
	Media	74	101	55	130	111	107	74	86	70	206	90	43
	MG	52	46	17	43	69	44	30	26	18	31	26	12
	Max	274	2160	1074	2404	1708	6057	2742	2405	1068	9703	5194	456

Tabla 7. Variaciones estacionales en las concentraciones de GEM en la mina de Las Cuevas (MLC Los datos fueron obtenidos mediante 37 monitorizaciones realizadas entre abril del 2007 y Enero del 2011. MG: media geométrica. P: primavera; V: verano, O: otoño; I: invierno. Todos los datos están expresados en ng m⁻³.

Otros factores que influyen en las concentraciones de GEM son el flujo y las turbulencias del aire que durante el día dan lugar a la eliminación de contaminantes que se acumulan durante la noche con la estratificación del aire debido al efecto de Inversión Térmica (atrapamiento de una capa baja de aire relativamente fría y contaminada). Esto se traduce en altas concentraciones de GEM durante la noche a partir de las 22:00 horas.

RGM y el TPM también presentan un aumento considerable de las concentraciones del invierno a la primavera, aunque por razones diferentes. Por ejemplo, parece claro que existe un control antrópico sobre las emisiones de TPM, al igual que sucedía con las concentraciones de mercurio en partículas en el área urbana de Almadén. Estas concentraciones se incrementan durante las horas laborables de lunes a viernes coincidiendo con el tráfico de vehículos en el almacén de Las Cuevas (Figura 68), como lo hacía en Almadén. Por otra parte el RGM no presenta una correlación clara con las concentraciones de ozono (Anexo 1: Tabla 1), por lo que su formación podría estar relacionada con la presencia de halógenos en aerosol (p.ej., Berg et al, 2003; Sigler et al, 2009). De esta manera las concentraciones de GEM, RGM y TPM en Las Cuevas están condicionadas por una compleja relación entre factores naturales y antrópicos.

3.3. Las Cuevas: Tendencias estacionales.

Los datos del equipo Tekran que se tomaron durante el periodo 2007-2009 fueron tratados estadísticamente en función de las variaciones estacionales y diarias (Figuras 68 y 69).

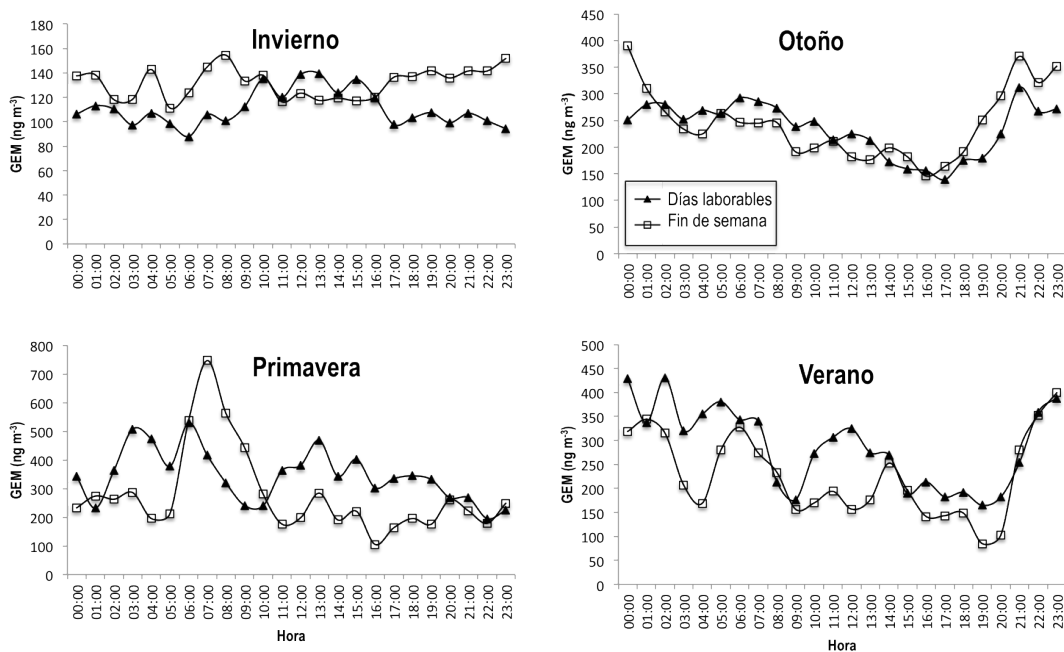


Figura 68. Variaciones de la concentración de GEM por estaciones, en días laborales y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007¹-2009. ¹ Noviembre y diciembre

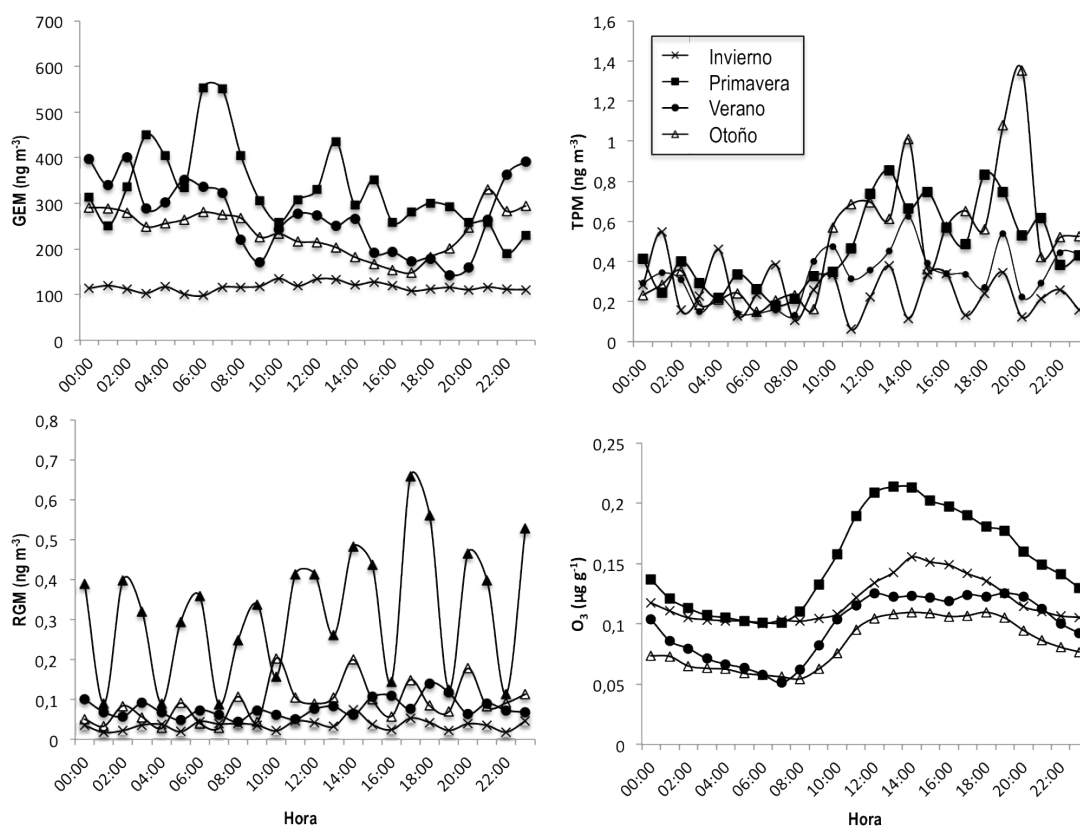


Figura 69. Variaciones estacionales de GEM, RGM, TPM y concentraciones de O_3 . Datos horarios. Periodo 2007¹-2009, excepto para el ozono (únicamente 2009). GEM: mercurio gaseoso elemental; RGM: mercurio gaseoso reactivo; TPM: total de partículas de mercurio; O_3 : Ozono. ¹ Noviembre y diciembre.

El GEM no muestra ninguna relación estadísticamente relevante en una base diaria, pero a una escala de tiempo estacional se observa que cuanto menor es la concentración (por ejemplo en invierno) los datos son más regulares. Igualmente, cuando las concentraciones son más elevadas los datos son más aleatorios. Como era de esperar las concentraciones más bajas de GEM se dieron en invierno y las más altas en primavera (Figura 69). Al igual que en el caso del RGM las concentraciones de GEM son mayores en primavera que en verano (cuando en principio las condiciones meteorológicas favorecen una mayor emisión), lo cual se explica porque el complejo de Las Cuevas cierra en verano por vacaciones. Cuando esto sucede y no hay manipulación industrial de mercurio las emisiones proceden esencialmente de los suelos, los que presentan concentraciones de mercurio superiores a 175 mg kg^{-1} (Llanos et al., 2010). Por lo tanto el GEM se mantiene en niveles generalmente más bajos durante los interludios no laborales (fines de semana y vacaciones).

Por otra parte y como se ha comentado anteriormente las concentraciones de GEM en el área de Las Cuevas son muy superiores a los niveles de fondo mundiales, pero también son mucho más bajos que los niveles medidos en zonas metalúrgicas abandonadas tales como Almadenejos, que se encuentran por encima de los 1.000 ng m^{-3} (Llanos, 2011; Martínez Coronado et al., 2011). Todo esto sugiere que las emisiones de GEM se encuentran altamente relacionadas con la presencia de residuos mineros metalúrgicos. De hecho, las emisiones más altas de GEM se registran sobre antrosoles altamente contaminados en zonas como el Cerco de Almadenejos (con una media de 4.220 mg kg^{-1}) donde las prácticas de extracción de mercurio mediante baja tecnología durante los siglos XVIII y XIX dejaron una herencia de contaminación que se extiende hasta el presente (Martínez-Coronado et al., 2011).

El RGM medido en Las Cuevas (Figura 70), con un promedio durante el periodo 2007-2009 de $0,148 \text{ ng m}^{-3}$ (Tabla 8), se encuentra, también, por encima de las medidas realizadas en el Ártico europeo (región de Svalvard) con niveles de $0,002 - 0,012 \text{ ng m}^{-3}$ (Berg et al., 2003) o en Europa y América del Norte con niveles de $0,04 \text{ ng m}^{-3}$ (AMAP/UNEP, 2008). Del mismo modo el TPM, con un promedio de $0,386 \text{ ng m}^{-3}$ (Tabla 8), se encuentra en niveles muy superiores a los medidos en Europa y América del Norte, cuyos niveles se encuentra sobre los $0,06 \text{ ng m}^{-3}$ (AMAP/UNEP, 2008).

Si bien es cierto que la luz aumenta las emisiones de GEM mediante la foto-reducción y transferencia de calor (Gustin et al., 2002), esto sería difícilmente aplicable al mercurio particulado (TPM) (Figura 71). Sin embargo, dado que las concentraciones más bajas se observan en invierno (con una media de $0,228 \text{ ng m}^{-3}$) y las más altas en primavera (con una media de $0,526 \text{ ng m}^{-3}$) (Tabla 8), es posible que exista alguna una conexión entre el TPM, la luz y el calor.

	Invierno	Otoño	Primavera	Verano
GEM	127.18 ± 164.22 <i>80.04</i>	242.23 ± 215.98 <i>172.45</i>	280.56 ± 392.37 <i>116.46</i>	223.72 ± 281.05 <i>125.04</i>
RGM	0.033 ± 0.067 <i>0.017</i>	0.084 ± 0.282 <i>0.033</i>	0.348 ± 0.506 <i>0.146</i>	0.080 ± 0.057 <i>0.06</i>
TPM	0.228 ± 0.451 <i>0.093</i>	0.422 ± 0.791 <i>0.158</i>	0.526 ± 1.017 <i>0.158</i>	0.401 ± 0.577 <i>0.227</i>

Tabla 8. Variaciones estacionales en los resultados de media, desviación estándar (SD) y las modas (en cursiva) para las diferentes especies de mercurio. GEM: mercurio gaseoso elemental; RGM: mercurio gaseoso reactivo; PM: mercurio particulado.

Respecto a esto último es posible que las altas temperaturas faciliten la liberación de pequeñas partículas de polvo contaminado (que de otro modo permanecerían pegadas al suelo por la humedad), aumentando así las concentraciones de TPM. Además teniendo en cuenta que las altas temperaturas se dan durante las horas diurnas, sugerimos una cierta correlación entre el TPM y la luz solar. Menos claro sería repetir este patrón con el caso del RGM, que también presenta concentraciones más altas en primavera ($0,348 \text{ ng m}^{-3}$) y menores en invierno ($0,033 \text{ ng m}^{-3}$) (Tabla 8).

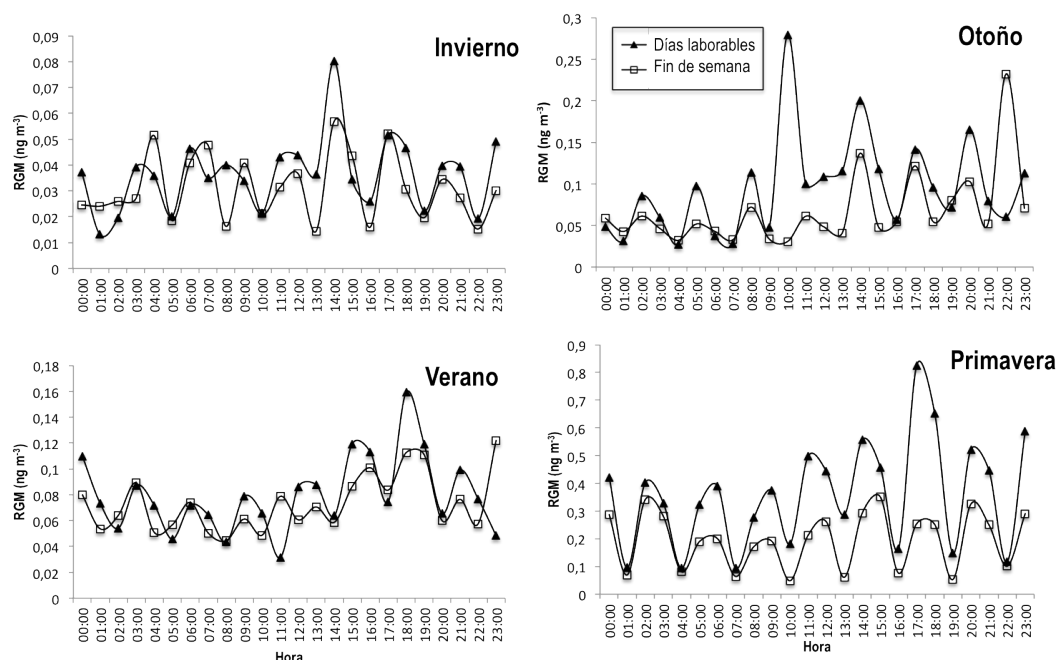


Figura 70. Variaciones de la concentración de RGM por estaciones, en días laborables y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007¹-2009. ¹: Noviembre y Diciembre.

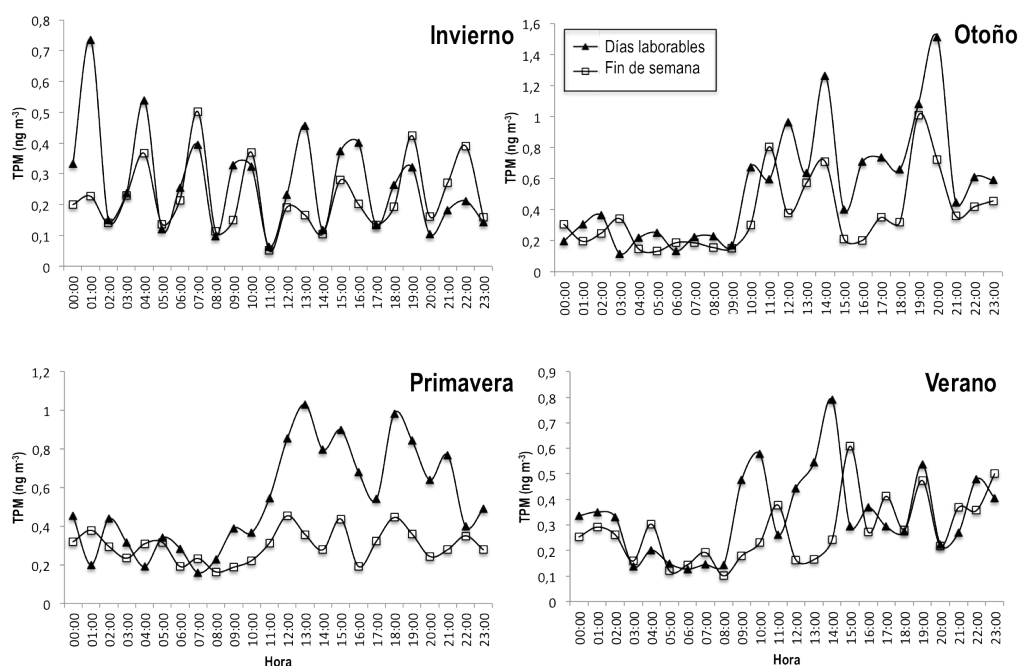


Figura 71. Variaciones de la concentración de TPM por estaciones, en días laborables y fines de semana. Datos horarios. Periodo 2007¹-2009. ¹ Noviembre y Diciembre.

Teniendo en cuenta que el RGM y ozono medidos en Las Cuevas no muestran ninguna correlación matemática discernible ($r = 0,06$), aunque podría haber sido el caso (p.ej., Lindberg y Stratton, 1998; Sillman et al, 2005), es necesario buscar entonces un agente alternativo que medie en la oxidación del $Hg_{0\text{gas}}$ (GEM) a Hg_{gas}^{2+} (RGM). La oxidación de GEM a RGM (Cuadro 11) es un fenómeno que también se relaciona con halógenos presentes en la atmósfera, por ejemplo: Cl, Br, ClO, BrO (Berg et al., 2003; Sigler et al., 2009). A diferencia de regiones árticas-subárticas de Europa donde las especies halogenadas son probablemente producto de las reacciones heterogéneas gas/solución en la interfaz de los aerosoles higroscópicos de sal marina (Berg et al., 2003), en nuestro caso la fuente de halógenos debería ser totalmente diferente, ya que Las Cuevas se encuentra a 250 km de la costa más cercana. Geológicamente no existen sitios potenciales para la generación de halógenos en aerosol, por lo que nos queda solamente una opción, aunque controvertida, para la generación de los aerosoles de halogenuros: nos referimos a los aerosoles generados por la orina del

ganado, cuyos aniones más importantes son cloruros (Cl^-) y bicarbonato (HCO_3^-) además de boro (B^-) y yoduro (I^-) (Bertam, 2009). En este sentido, las vacas se crían como ganado para carne en una granja situada a menos de 700 m de las instalaciones de la mina, la que se constituye de facto en una fuente potencial aerosoles halogenados. Teniendo en cuenta que la primavera es la temporada en la que el ganado pasa más tiempo al aire libre (alimentándose de pasto), es lógico pensar que en este periodo se produzca un pico en la producción de aerosoles halogenados, que a su vez faciliten la oxidación parcial de GEM a RGM.

Cuadro 11

“The strong correlation with ozone concentrations suggests that mercury depletion episodes (MDEs) are associated with reactions similar to those that destroy tropospheric ozone. However, as opposed to ozone, Hg is not destroyed, but the speciation is somehow altered to species with shorter atmospheric lifetime. Rapid transformation of elemental Hg (Hg^0) to divalent Hg [$\text{Hg}(\text{II})$] is inter-linked with high concentrations of halogen species (e.g. Cl, Br, ClO, BrO). The halide species are probably derived from heterogeneous gas/solution reactions at the interface of hygroscopic sea salt aerosols, which may be initiated in the surface microlayer of the snow-pack”

Fuente: Berg et al. (2003)

3.3.1. Correlaciones entre especies de mercurio: conexiones dudosas

Las relaciones entre las especies de mercurio y las variables meteorológicas tales como la precipitación, la velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, radiación solar, energía solar y la concentración de ozono resultan decepcionantes desde el punto de vista estrictamente matemático. Si bien es cierto que el TPM y el ozono muestran un índice de correlación de 0,74, al contrario que en el caso del RGM, esto parece más un artificio matemático que cualquier otra cosa. No olvidemos que la liberación y el movimiento de las partículas (TPM) no dependen de procesos químicos (de oxidación) sino de los físicos (liberación mecánica de partículas desde el suelo). Otra cuestión son las correlaciones que se encuentran entre las diferentes especies de mercurio, que también son dudosas por observarse solo en los datos correspondientes a un año (2008). Es posible que la ausencia de una relación clara entre las especies de mercurio en Las Cuevas derive del hecho de que su formación no se encuentre únicamente contralada por procesos “naturales” como las variables físicas, químicas y meteorológicas, sino también de procesos antrópicos, tales como el tráfico rodado y el

horario laboral. Por otra parte, dada la naturaleza muy diferente entre los procesos naturales y antrópicos, las relaciones reales entre las variables estudiadas (si existe alguna), podrían ser muy complejas y validas únicamente para un determinado periodo de tiempo muy estricto. Por ejemplo, el tráfico no es siempre el mismo y la manipulación de mercurio no se realiza siempre en las mismas condiciones ni con la misma atención: el personal laboral no trabaja igual cualquier día o a cualquier hora (p.ej., Baker et al., 2003).

3.4. El Cerco Metalúrgico de Huerta del Rey

El Cerco Metalúrgico de Huerta del Rey, activo entre los siglos XV y XVIII, es también una zona minera y metalúrgica que se encuentra inmediatamente al norte del área urbana de Almadén (Figura 72). En la actualidad únicamente pueden identificarse algunos vestigios de ruinas y restos de escombreras. Los resultados de 22 monitorizaciones realizadas entre Febrero de 2010 y Enero del 2011 (Llanos, 2011) indican que las concentraciones máximas de GEM son de hasta 2.500 ng m^{-3} , en el verano, e inferiores a 500 ng m^{-3} durante el invierno (Tabla 9).



Figura 72. Localización del Cerco Metalúrgico Huerta del Rey.

CMHR	Estación	I	P	V	O	I
		2009	2010	2010	2010	2010
	N	2	4	6	6	4
	Media	22	33	80	33	18
	MG	14	17	29	16	10
	Max	145	807	2594	1415	310

Tabla 9. Datos GEM (ng Hg m^{-3}) para el Cerco Metalúrgico Huerta del Rey. MG: Media geométrica; Max: Máximo valor; I: invierno; P: primavera; V: verano; O: otoño.

3.5. El Cerco Metalúrgico de Almadenejos

A pesar de estar comunicado por carretera con Almadén (13 km) y otras ciudades el Cerco Metalúrgico de Almadenejos (CMA) (localizado junto al pueblo del mismo nombre) (Figuras 41, 73 y 74), se encuentra bastante aislado y ha recibido muy poca atención desde el punto de vista ambiental (Cuadro 12).

Actualmente el Cerco Metalúrgico de Almadenejos puede ser considerado como un desastre ambiental desde cualquier norma internacional. Los antiguos hornos de metalurgia, en los que se tostaba el cinabrio y que operaron entre los años 1795 y 1864, dejaron los suelos con altos niveles de contaminación que llegan hasta los $15.900 \text{ mg kg}^{-1}$

(Martínez-Coronado et al., 2011). Además estos suelos dan lugar a fuertes emisiones de GEM (Llanos, 2011; Martínez Coronado et al., 2011) Los resultados indican que las emisiones de GEM se encuentran fuertemente controladas por las variaciones estacionales, llegando a los $4000 - 5000 \text{ ng m}^{-3}$ en verano y a los 1000 ng m^{-3} en invierno.

Cuadro 12

“The CMA is a highly polluted site with high to extremely high Hg concentrations in soils, air and plants. Different from other sectors of the Almadén district, pollution in the CMA can be regarded as essentially anthropic. Hundreds of years of primitive Hg metallurgical practices have left a legacy of highly contaminated soils. The environmental hazards induced by such contamination do not end at the walls of the CMA, because as shown above, high concentrations of Hg are persistent and extend well beyond the precinct.”

Fuente: Martínez Coronado (2011)



Figura 73. Posición de Almadenejos respecto a Almadén.

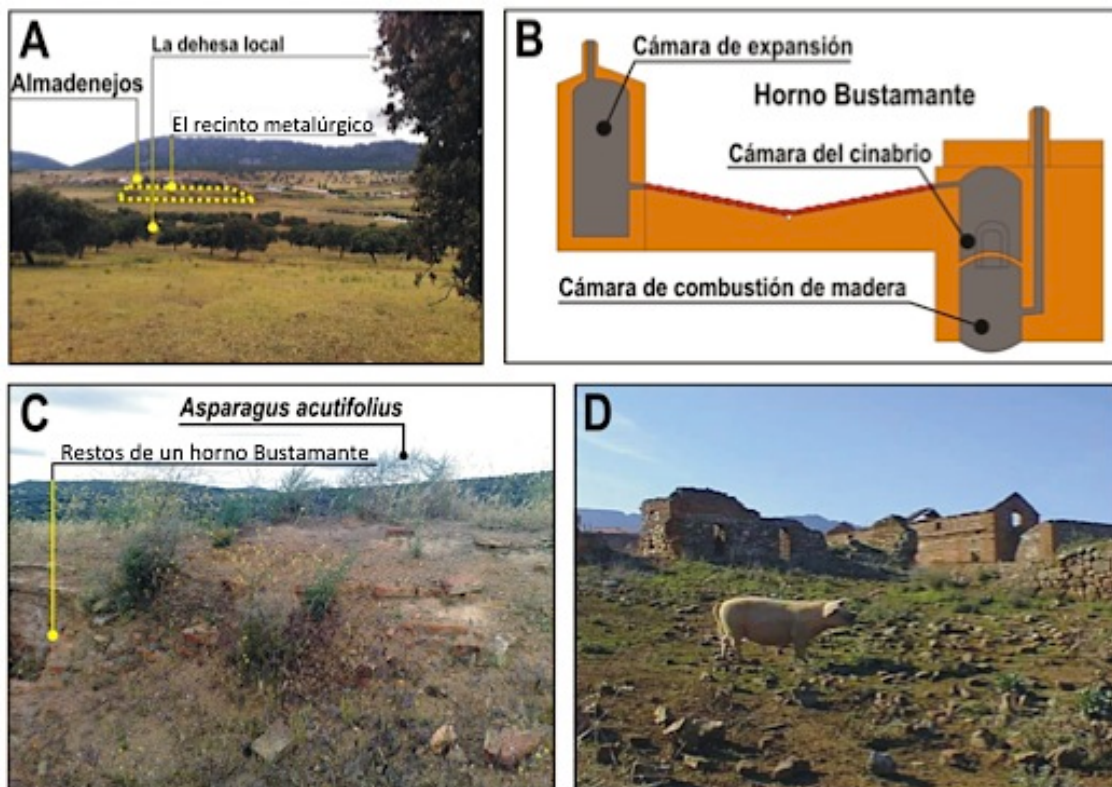


Figura 74. Principales elementos minero-ambientales en el Cerco de Almadenejos. A: el pueblo de Almadenejos, su dehesa y el antiguo recinto metalúrgico. B: esquema técnico de los antiguos hornos metalúrgicos, de tipo Bustamante. C: estado ruinoso actual de los hornos y espárragos silvestres que crecen en este ambiente altamente contaminado. D: ganadería de cerdos en pleno recinto.

3.5.1. Mercurio en suelos y aire

Los resultados de concentraciones de mercurio en suelos, plantas y aire del Cerco de Almadenejos se muestran en la tabla 10. La línea base de Almadén (LBA) se obtuvo de un estudio previo de suelos y plantas realizado en todo el distrito de Almadén (Molina et al., 2006). El área de muestreo para la LBA fue elegida por su lejanía (aunque dentro del distrito) respecto a cualquier fuente natural del elemento (depósitos minerales), o lugares en los que se hubiera realizado algún tipo de minería o metalurgia. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 11, estas concentraciones de mercurio son hasta 2200 veces superiores a los de suelos no contaminados (Senesi et al., 1999). Esto pone de manifiesto la verdadera naturaleza de la comarca de Almadén, que en su conjunto representa la mayor anomalía de mercurio en la Tierra. Dado que el distrito ha sido sometido a actividades mineras de forma casi continuada al menos desde tiempos de los romanos, es más que comprensible que la combinación de factores naturales y antrópicos se hayan traducido en unas altas concentraciones de mercurio en suelos, aire, plantas e incluso animales (Higuera et al., 2005). No obstante, dentro de este contexto de fuerte contaminación, esta área en concreto cumple todos los requisitos como para ser considerada “la anomalía dentro de la anomalía”. Esto es así debido principalmente a que en el CMA se realizó una metalurgia primitiva (para los estándares actuales), en unos momentos en los que el concepto de seguridad y “normas ambientales” estaba más allá del léxico técnico de aquellos tiempos. En este sentido no será hasta fines del Siglo XX en que se empezará a aplicar ciertas normas ambientales y de seguridad ambiental moderna en los complejos minero-metalúrgicos.

	Hg suelos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg aire (ng m^{-3})	Referencia
Almadenejos			
Recinto metalúrgico (MP)			
n=16			
Media	4220	137	
Máximo	15.900	972	
Mínimo	25	7	
Desviación estándar	4926	230	
Áreas circundantes (SA)			
n=35			
Media	43	21	
Máximo	174	80	
Mínimo	4	2	
Desviación estándar	40	21	
Total (MP y SA)	1296 (4-15.900)	58 (2-972)	
Distrito de Almadén			
Mina El Entredicho		28 (2-605)	Higuera et al. (2005)
(marzo)		291 (2-3.111)	Higuera et al. (2005)
Mina El Entredicho			
(junio)			
Líneas de base			
LBA	20-22		Molina et al. (2006)
Suelos no contaminados	0,01-0,03		Senesi et al. (1999)
Mediterráneo		2-3	Wangberg et al. (2001)

Tabla 10. Concentraciones de Hg en Almadén, Almadenejos y líneas de base. LBA: Línea Base de Almadén (Distrito).

Algunos muestreos piloto realizados en CMA (Higuera et al., 2003; Gray et al., 2004) ya habían mostrado que los hornos del recinto habían dejado un legado de contaminación, aunque se desconocía entonces la extensión y magnitud total de esa contaminación. A este respecto el muestreo de detalle del CMA y alrededores (Figura 41B) permitió una definición mucho más adecuada de la contaminación por mercurio del CMA y sus alrededores (Martínez Coronado et al., 2011). Los resultados para los suelos del CMA indican que la distribución de los datos es log-normal y del tipo bimodal en el caso de los suelos, con un fondo y una población anómala bien definidos (Figura 75).

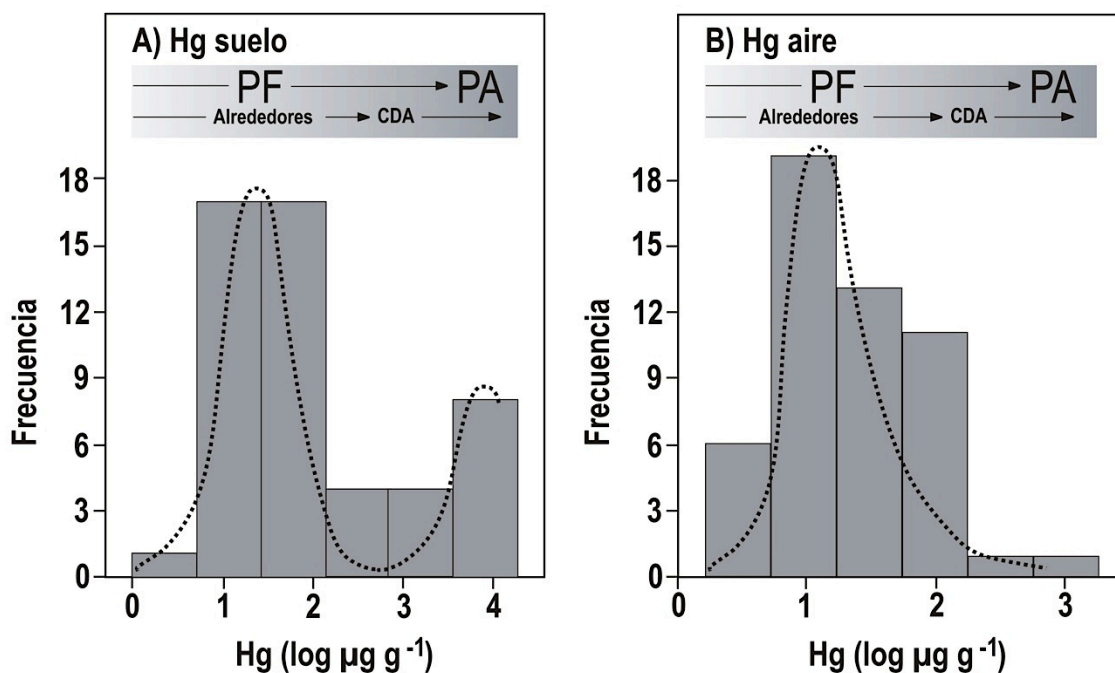


Figura 75. Histogramas de distribución de mercurio en suelos (A) y aire (B) en el Cerco de Almadenejos (CMA) y alrededores (Figura 34). PF: población de fondo; PA: población anómala. Martínez Coronado et al. (2011).

3.5.2. Dispersión del mercurio en suelos y aire

El krigeage realizado para mercurio muestra una anomalía con valores extraordinariamente altos centrada en el CMA, que se extiende más allá del recinto, tanto para suelos como aire (Figura 76 A,B). Después de la modelización del semivariograma y su incorporación al programa de krigeage se observó una fuerte anisotropía ONO-ESE, que, en principio, no coincide con los detalles fisiográficos de la zona. Sin embargo podemos apreciar que sí lo hace aproximadamente con el trazado de la carretera (la actual CR-424, que une Almadén y Ciudad Real) y con el área definida por la pared exterior del CMA (Figuras 41, 74). Como mostraron Higuera et al. (2003), los antrosoles del CMA incluso pueden contener restos de la antigua cerámica empleada para recuperar el mercurio.

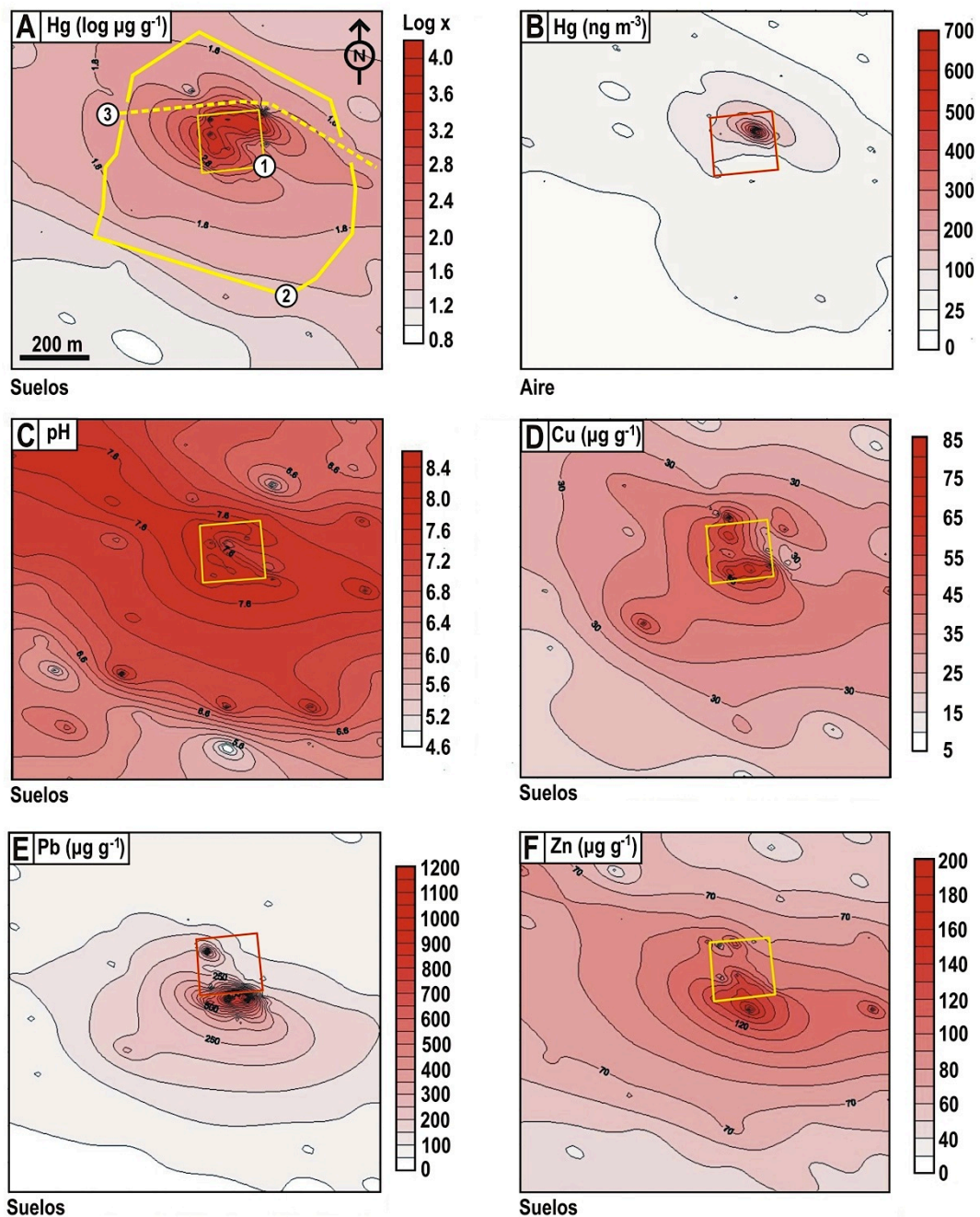
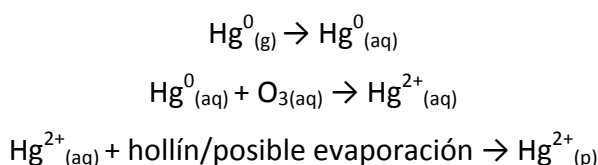


Figura 76. Almadenejos, krigeage para: A: Hg (suelos); B: Hg (aire); C: pH; D: Cu; E: Pb; y F: Zn. 1: Cerco de Almadenejos. 2: muro exterior. 3: un segmento de la carretera CR-424 (Martínez Coronado et al., 2011).

Las técnicas metalúrgicas evolucionaron a partir de los sistemas primitivos, los hornos de Xabecas, que empleaban cerámica, hasta los hornos de Bustamante, que empleaban filas de cerámica dentro de estructuras de ladrillo para condensar los vapores de mercurio (Figura 74B). El mineral de cinabrio y otras menas se transportaba

hasta Almadenejos, muy probablemente, de forma descuidada, contaminando los suelos a lo largo de la antigua carretera. Es concebible pensar en un escenario en el que el mineral de la mina era llevado a Almadenejos a lomos de mulas o mediante carretas tiradas por bueyes, y almacenado finalmente en la pared exterior, siendo periódicamente trasladado al interior del CMA para alimentar los hornos de Bustamante. Así, los suelos del CMA presentan la contaminación propia de haber soportado la actividad de seis hornos de Bustamante que procesaron aproximadamente unos 300.000 frascos de mercurio durante el periodo en el que estuvieron activos (Higueras et al., 1997). Además, parte del mercurio gaseoso emitido por los hornos se habría depositado en los suelos circundantes como Hg^{2+} , ya sea por deposición directa del Hg^{2+} emitido o por la transformación de Hg^0 a Hg^{2+} a través de procesos químicos que implican la presencia activa de ozono (USEPA, 1997) (g: fase gaseosa; aq: fase acuosa; y p: fase articulada):



Otro factor a considerar es la pobreza en esmectita de estos suelos, lo cual reduce la capacidad de intercambio catiónico (Higueras et al., 2003). Esto aumenta la disponibilidad de los metales en la matriz inorgánica, dejando la matriz orgánica como único agente de retención de metales (p.ej., Alloway, 2004). Por otra parte la fotólisis inorgánica de Hg^{2+} para Hg^0 en la superficie del suelo puede contribuir significativamente a la emisión de gases de mercurio a la atmósfera (Scholtz et al., 2003). De hecho incluso si parte del mercurio que hay en el suelo se une a cualquier matriz orgánica o inorgánica, este elemento será eventualmente liberado por foto-reducción (Gustin et al., 2002), contribuyendo así a la micro-atmósfera creada. Respecto a esto la desorción del Hg^{2+} desde la matriz orgánica en el suelo disminuye con un pH de 3-5, se nivela a pH de 5-7 y aumenta de nuevo con un pH de 7 a 9 (Jing et al., 2007). Esto explicaría los patrones de distribución de mercurio y del pH en el área estudiada (Figura 76 A,C), donde los valores más altos de Hg se sitúan en o cerca de la metalurgia, que es también donde se localizan los valores más altos de pH.

Durante estos trabajos se midieron además concentraciones de Cu, Pb y Zn además de otros metales en los suelos del CMA, con un analizador portátil de Rayos X Oxford X-MET, que también añadió información valiosa respecto a la disponibilidad del mercurio (Figura 76 D-F) (Tabla 11). El ser humano introduce constantemente metales en el medio ambiente, por lo que no fue una sorpresa encontrar importantes concentraciones de otros metales que no fueran mercurio dentro del CMA y sus alrededores. De hecho, en las zonas industriales abandonadas es fácil encontrar vertederos ilegales. Dado que tanto el Cu^{2+} como el Zn^{2+} pueden competir con éxito con el Hg^{2+} en la adsorción, la desorción del Hg^{2+} se incrementa con el incremento de cobre y zinc (Jing et al., 2007). El empeño de la población local en deshacerse de su basura y electrodomésticos en una esquina del Cerco (en la parte exterior) ha dado como resultado unas anomalías de Cu, Pb y Zn (Figura 76 D-F) que pueden haber aumentado la disponibilidad del Hg^{2+} en tiempos relativamente recientes. En cualquier caso todos los metales estudiados, en su forma catiónica (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}), compiten por los sitios de absorción (p.ej., McLean y Bledsoe, 1992), por lo tanto el catión más grande (Hg^{2+}) tiene mayores dificultades para ligarse a la matriz del suelo.

Ya que la concentración en el sustrato es el factor dominante que controla la emisión de mercurio (Gustin et al., 2000), la mayor parte del mercurio que se encuentra en los suelos de CMA se convierte en una importante fuente de mercurio atmosférico. La reducción de la adsorción de mercurio en la matriz orgánica de los suelos aumenta la disponibilidad del Hg^{2+} . Como se explicó anteriormente, este Hg^{2+} puede a su vez convertirse en Hg^0 por fotólisis, lo que contribuye significativamente a la emisión de gases de mercurio a la atmósfera (Scholtz et al,

Cuadro 13

“Desde luego los sectores más afectados en un distrito minero son las áreas metalúrgicas. Esto es así debido a que el procedimiento utilizado para la obtención de mercurio consiste en la calcinación (roasting) de la mena de cinabrio, la cual se descompone a unos 300°C. El mercurio es subsecuentemente recuperado de los vapores por condensación. Resulta imposible evitar totalmente el escape de vapores de mercurio, lo que (por ejemplo) durante la operación de la planta de Almadén generaba concentraciones en el orden de unos 14000 ng Hg m⁻³ en el entorno inmediato (Higuera et al., 2006). Como se ha podido observar además en el Cerco de Almadenejos (vieja planta metalúrgica del distrito de Almadén; operativa entre 1794 y 1861), parte de ese mercurio precipitaba además localmente, contaminando fuertemente los suelos del entorno (media = 4200 ppm) (Martínez Coronado et al., 2010).”

Fuente: Oyarzún y Oyarzún (2011)

2003). Sin embargo, dado que este proceso puede actuar a la inversa, es decir revertirse, es probable que parte del mercurio emitido como Hg_{gas} vuelva a los suelos, con lo cual estaríamos ante un proceso parcial de bucle en el que el mercurio pasa de los suelos al aire y viceversa, contribuyendo a su transporte a pequeña y mediana escala (Gustin et al., 2008).

El Hg_{gas} del CMA no conforma una anomalía anecdótica, sino que representa una muy importante (Figura 76B) (Cuadro 13). El muestreo se llevó a cabo en noviembre, lo que significaba temperaturas bajas de aproximadamente 13,8 °C, menos luz y en consecuencia concentraciones más bajas de Hg_{gas} . Aun así se registraron concentraciones de hasta 970 ng Hg m⁻³, es decir muy cerca de la recomendación de la Organización Mundial de la Salud para exposición crónica de mercurio en aire (OMS, 2000) de 1.000 ng Hg m⁻³. Teniendo en cuenta que en función de las variaciones estacionales y meteorológicas, las concentraciones de Hg pueden llegar a ser hasta 10 veces superiores a lo medido en invierno (por ejemplo El Entredicho, Tabla 11), las concentraciones podían aumentar considerablemente en verano. Esto quedó reflejado en posteriores mediciones realizadas durante esta estación, cuando se llegaron a medir concentraciones de más de 50.000 ng Hg m⁻³ (Anexo 1: Tabla 1).

	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referencia
Almadenejos				
Recinto metalúrgico (MP)				
n=16				
Media	52	372	105	
Máximo	94	1.683	165	
Mínimo	9	30	43	
Desviación estándar	27	526	40	
Áreas circundantes (SA)				
n=35				
Media	19	64	74	
Máximo	72	346	213	
Mínimo	2	8	16	
Desviación estándar	18	81	45	
Total (MP y SA)	29	164	80	
Línea de base				
Suelos del mundo	22	30	66	Callender (2004)

Tabla 11. Concentraciones de Cu, Pb y Zn en Almadenejos y línea de base.

3.5.3. Mercurio en *Asparagus acutifolius*

Durante el muestreo se tomaron muestras de una planta acumuladora de mercurio de tipo 2 (sensu Molina et al., 2006): *Asparagus acutifolius* (Figura 74C), muy común en la zona de estudio. Esta planta se caracteriza por crecer en un entorno boscoso (aunque en el CMA, desprovisto de este tipo de entorno, lo hacen sin mayor esfuerzo), con tallos y ramas estriados longitudinalmente, papilosas o casi lisas. Los cladodios (tallos modificados) son cortos (de 2 a 10 mm de largo y de 0,3 a 0,5 mm de grueso), muy espinosos, subiguales y agrupados en fascículos. Esta planta silvestre crece ampliamente en el Mediterráneo donde es consumido ampliamente como un vegetal (Valdes, 1980). En Almadén las plantas tipo 2 tienen un comportamiento complejo caracterizado por una relación lineal positiva inicial del tipo $\text{Hg}_{\text{planta}} = f(\text{Hg}_{\text{suelo}})$. Sin embargo, después de alcanzar una concentración alta no se observan nuevos aumentos de mercurio en la planta. Este comportamiento es muy similar al observado en la acumulación de un elemento como el mercurio en un sólido procedente de una disolución (Monteagudo et al., 2003), lo que parece indicar que estos vegetales se

encuentran en un estado de equilibrio con el suelo debido a su extensa vida y desarrollo, habiendo podido alcanzar su capacidad de acumulación máxima incluso con altas concentraciones de mercurio disponible en el suelo. Los resultados que se obtuvieron para el CMA indican concentraciones muy elevadas de mercurio en *A. acutifolius* (Tabla 12).

	Hg raíces ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg hojas ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referencias
Almadenejos			
Recinto metalúrgico (MP)			
n=16			
Media	96	30	
Máximo	443	140	
Mínimo	0,9	5	
Desviación estándar	151	49	
Áreas circundantes (SA)			
n=35			
Media	0,7	0,7	
Máximo	0,7	1,2	
Mínimo	0,6	0,3	
Desviación estándar	0,05	0,5	
Total (MP y SA)	0,6-443	0,3-140	
Línea de base			
Suelos del mundo	0,1-4,9	30	Molina et al. (2006)

Tabla 12. Rango de concentraciones de Hg en *Asparagus acutifolius*.

Las raíces presentan una mayor concentración que los tallos, lo que refleja una estrategia de exclusión en la tolerancia al metal, actuando como una semi-barrera a la captación de mercurio por la planta (p.ej., Patra y Sharma, 2000; Molina et al., 2006). Las altas concentraciones de mercurio en estas plantas comestibles plantean una serie de preocupaciones con respecto a los riesgos ambientales del CMA. Esta situación adquiere una mayor importancia debido a que la metalurgia abandonada del CMA se ha estado empleando durante décadas como corral para el ganado (en su mayoría cerdos, pero también ovejas y caballos) que respiran y comen en un sitio altamente contaminado (Figura 76). Estos animales son sacrificados para consumir su carne, lo que puede suponer riesgos para la salud humana.

3.6. Evaluación de riesgos y soluciones para el Distrito Minero de Almadén

Una de las principales razones por las que se llevan a cabo estudios ambientales, particularmente sobre metales pesados, es el riesgo que presentan estos metales para la salud humana. A este respecto, el Distrito de Almadén puede enseñar una serie de lecciones acerca de la vigilancia y evaluación sobre riesgos ambientales potenciales y reales. Las concentraciones de mercurio en suelos de las zonas “no contaminadas” del distrito están en el orden de unos pocos a decenas de mg g^{-1} . Podría pensarse que son concentraciones muy bajas comparadas con las “zonas contaminadas del distrito”, pero si las comparamos con áreas no contaminadas de verdad, donde los valores oscilan entre los 0,01 – 0,03 mg g^{-1} (Senesi et al., 1999), se trata de cifras enormes. Desde un punto de vista puramente geoquímico se podría argumentar que todo el Distrito de Almadén es, en sí mismo, una enorme anomalía geoquímica para el mercurio. De esta manera la pregunta que nos debemos hacer es ¿tienen estos niveles de Hg_{suelo} un impacto en la salud humana (Cuadro 14)? Desde una perspectiva histórica la respuesta es un no categórico, lo cual es comprensible dada la baja movilidad y escasa biodisponibilidad de las especies de mercurio en el suelo de Almadén (> 50% son partículas de cinabrio). No existen antecedentes médicos que indiquen que los habitantes (no-mineros) hayan desarrollado algún síndrome clínico relacionado con la inhalación o ingestión de mercurio a pesar de que se ha demostrado que la exposición, al menos a mercurio inorgánico, es más elevada en Almadén que en los habitantes del resto de Castilla-La Mancha (Diez et al., 2011) y que los efectos sobre los mineros se

Cuadro 14

“En función de lo anterior, el mercurio puede resultar ser un elemento extremadamente peligroso si se cumplen una serie de requisitos de especiación y exposición al elemento. Primero, hay que enfatizar que existen “dos” especies altamente tóxicas, el mercurio vapor (Hg^0_{gas}) y el metilmercurio (CH_3Hg^+). El segundo requisito es el grado de exposición. A nadie escapa que es muy diferente ir “de visita” a la mina de Almadén que “haber trabajado” en esta. A pesar de las elevadísimas concentraciones de vapores de mercurio en el interior de la mina (decenas de miles de ng Hg m^{-3}) durante períodos breves de exposición nada ocurrirá. Sin embargo, si la exposición ha sido crónica, las personas corren el riesgo de desarrollar hidrargirismo. El incidente de Minamata parece arrojar equivalentes conclusiones, ya que el problema fundamental radicó probablemente en la “larga” e “intensa” exposición al metilmercurio presente en los peces y productos marinos. Así, tendríamos que concluir que el riesgo para la salud depende de la especie mercurial, de la concentración de la misma, y del tiempo de exposición.”

Oyarzún y Oyarzun (2011)

pueden considerar como significativos (García Gómez et al., 2007). Por lo tanto debemos ser muy cuidadosos con las palabras que elegimos para evaluar los riesgos ambientales pasados y presentes. Por ejemplo, es importante dejar claro que las emisiones de GEM producen unos valores de inmisión en el orden de 0 a 40 ng m⁻³ (población de fondo en la monitorización de marzo del 2002) que no suponen ningún riesgo para la salud humana. No obstante, y este es el problema principal, el tratamiento estadístico de la siguiente monitorización (junio del 2002) indica que el rango de GEM para la población de fondo se encontraba entre los 0 y los 1259 ng m⁻³. En este sentido, el mero hecho de que estadísticamente se denomine “población de fondo” no signifique que nos encontremos en un rango que defina un ambiente “seguro”, ya que parte del rango se encuentra dentro de unos niveles inaceptables según lo dispuesto por la ATSDR (1999), USEPA (2007) y la OMS (2000). Por lo tanto, la primera enseñanza se refiere al concepto estadístico de “fondo” que si bien tiene un sentido matemático significativo, puede inducir a error en la evaluación de riesgos ambientales.

Por otro lado, no todas las concentraciones de Hg_{suelo} y GEM medidas se pueden atribuir a fuentes industriales que forman parte de la historia del distrito, sino que algunos de los niveles medidos se derivan de la contaminación natural del propio distrito, algo esperable en un área que fue sometida a la actividad magmática y metalogénica que condujo a la deposición de mercurio de forma intermitente durante el Silúrico y el Devónico, es decir, unos 70 millones de años (Higuera et al., 2000). No obstante los niveles de fondo reales, en el rango de unas decenas de µg g⁻¹ para Hg_{suelo} o de decenas de ng m⁻³ para GEM no representan un riesgo ambiental serio para el distrito.

A pesar de que esta contaminación natural no representa un riesgo para el distrito, la contaminación ligada a la minería y la metalurgia dejó un legado desastroso, que en algunos casos persiste hasta la actualidad. La minería subterránea y los procesos metalúrgicos, que implican la tostación del cinabrio para la extracción de mercurio, dieron lugar a emisiones de GEM que oscilan entre las centenas y miles de ng m^{-3} . De hecho, como explica Menéndez Navarro (1994) para los Siglos XVIII y XIX, el alcance y la gravedad de los problemas de salud sufridos por los trabajadores de la mina (principalmente hidrargirismo) (Cuadro 15) condujo repetidamente a una escasez de la mano de obra, un problema que alcanzó su apogeo en el Siglo XVIII. Así pues, el principal foco de riesgo para la salud humana se concentraba en las personas que trabajaban en la minería o metalurgia del mercurio en Almadén. Tras el cese de las actividades mineras y metalúrgicas en el año 2003, la mayor fuente de emisiones de GEM, muy por encima de los niveles de referencia internacionales, fueron las antiguas escombreras. Las obras de restauración de dichas escombreras causaron (durante los dos años que duraron los trabajos) una grave contaminación debido a los continuos movimientos de tierras, no obstante, una vez finalizadas las obras se produjo un descenso espectacular en las emisiones de GEM, dejando los niveles de contaminación en la ciudad por debajo de los niveles máximos aceptados por la ATSDR (1999), USEPA (2007) y la OMS (2000).

Cuadro 15

"Hydrargyris = mercury poisoning): a toxic condition caused by the ingestion or inhalation of mercury or a mercury compound.

The chronic form, resulting from inhalation of the vapors or dust of mercurial compounds or from repeated ingestion of very small amounts, is characterized by irritability, thirst, excessive saliva, loosened teeth, gum disorders, slurred speech, tremors, and staggering.

Symptoms of acute mercury poisoning appear in a few minutes to a half hour and include a metallic taste in the mouth, thirst, nausea, vomiting, severe abdominal pain, bloody diarrhea, and renal failure that may result in death."

Fuente: The Free Dictionary (2012)

3.7. Lo que queda por hacer: opciones para un futuro sostenible

Dado que las emisiones de GEM en Almadén se han reducido a niveles aceptables, sólo queda un gran problema ambiental en el distrito, esto es, el Cerco de Almadenejos,

donde las emisiones en verano llegan a superar incluso las directrices más restrictivas de la OMS (2000) de 1000 ng m^{-3} . El problema de Almadenejos es aun más grave dado que la población local se sitúa adyacente al recinto metalúrgico (donde se realizan labores de ganadería) (Martínez Coronado et al., 2011). De igual forma que en el caso de Almadén, el Cerco de Almadenejos requiere una acción inmediata de restauración. Algunas opciones podrían ser la eliminación de los suelos o la creación de una barrera impermeable que los confinara completamente. Este último procedimiento tiene muchas ventajas (p.ej., Evanko y Dzombak, 1997):

1. Impide la infiltración del agua y por lo tanto la contaminación de las aguas subterráneas.
2. Evita la emisión de gases desde el suelo.
3. Elimina los riesgos asociados al contacto con la piel o la ingestión involuntaria de suelos contaminados, algunos de los cuales contienen especies altamente tóxicas de mercurio (Gray et al., 2004), con una toxicidad muy comprobada para los seres humanos (Gray et al., 2010).

Por todo esto la restauración es clave aquí y nos lleva a la segunda lección: incluso zonas tan desastrosas ambientalmente como la explotación minera de Almadén y el complejo metalúrgico pueden restaurarse si se invierte dinero en “futuro”. Es posible que no todo el mundo esté de acuerdo con los procedimientos empleados para restaurar la vieja escombrera de Almadén, pero sí es necesario reconocer que las emisiones de GEM han descendido a niveles de la época pre-industrial. Además los trabajos de restauración en la Comarca de Almadén formaban parte de un plan más ambicioso que implicaba la conversión de la mina y la planta metalúrgica en un parque temático educativo para los visitantes, labor que se ha cumplido con excelentes resultados.

La minería puede aspirar a ser compatible con el desarrollo sostenible si la explotación de un yacimiento mineral da lugar a beneficios a largo plazo en términos ambientales, sociales y económicos, que a su vez deberían ser iguales o superiores a los valores que existían antes de la explotación minera (Amezaga et al., 2011). Respecto a esto

creemos que la empresa Minas de Almadén y Arrayanes Sociedad Anónima (MAYASA) ha establecido las bases para la sostenibilidad en una zona económicamente deprimida mediante la mejora de las condiciones ambientales y proporcionando trabajo a ex mineros, ya de edad elevada, en el parque temático, que de otra forma se encontrarían en el paro. Además se han creado expectativas económicas a través del turismo educativo.

3.8. Puertollano

Puertollano, como se indica en la Introducción, es un área industrial importante, con diversas industrias susceptibles de producir emisiones de mercurio a la atmósfera, tales como centrales térmicas de carbón, o la refinería. Sobre esta base, esta parte de la Tesis ha tenido por objeto caracterizar la presencia de mercurio en este ambiente industrial, tan diferente al del distrito minero de Almadén, y rastrear en lo posible el origen de las concentraciones de mercurio detectadas. Ya se disponía de datos previos (Cerrato Mansilla, 2002) de que estas concentraciones eran bajas, prácticamente de fondo, pero se consideró de interés llevar a cabo un análisis en detalle de las concentraciones existentes y sus variaciones. Para ello se llevaron a cabo mercuriometrías móviles mediante el equipo Lumex RA-915+, y mediciones en puntos fijos mediante los equipos Tekran y Lumex.

3.8.1. Mercuriometrías móviles en Puertollano

Durante los años 2011 y 2012 se han estado realizando una serie de mercuriometrías con el equipo Lumex RA 915+ en Puertollano y en varias de las empresas de la ciudad y en sus alrededores. Estas mercuriometrías se realizan en coche o a pie en función de las condiciones del terreno.

Las empresas en las que se han realizado las monitorizaciones son: Elcogas, Repsol y Eon (Mina Emma).

3.8.1.1. Mercuriometría general.

Con el objetivo de completar el mapa de la mercuriometría de Puertollano (Figuras 77 y 78), se realizó, en julio del 2012, un muestreo en el núcleo urbano de Puertollano, donde los valores medidos de mercurio oscilaron entre los 2 y los 10 ng m⁻³. También se muestreó, además de las industrias antes mencionadas, el polígono industrial de La Nava donde se alcanzaron los 20 ng m⁻³ en las inmediaciones de una chatarrería y el polígono industrial Sepes, donde el valor máximo de mercurio que se alcanzó fue de 10 ng m⁻³.

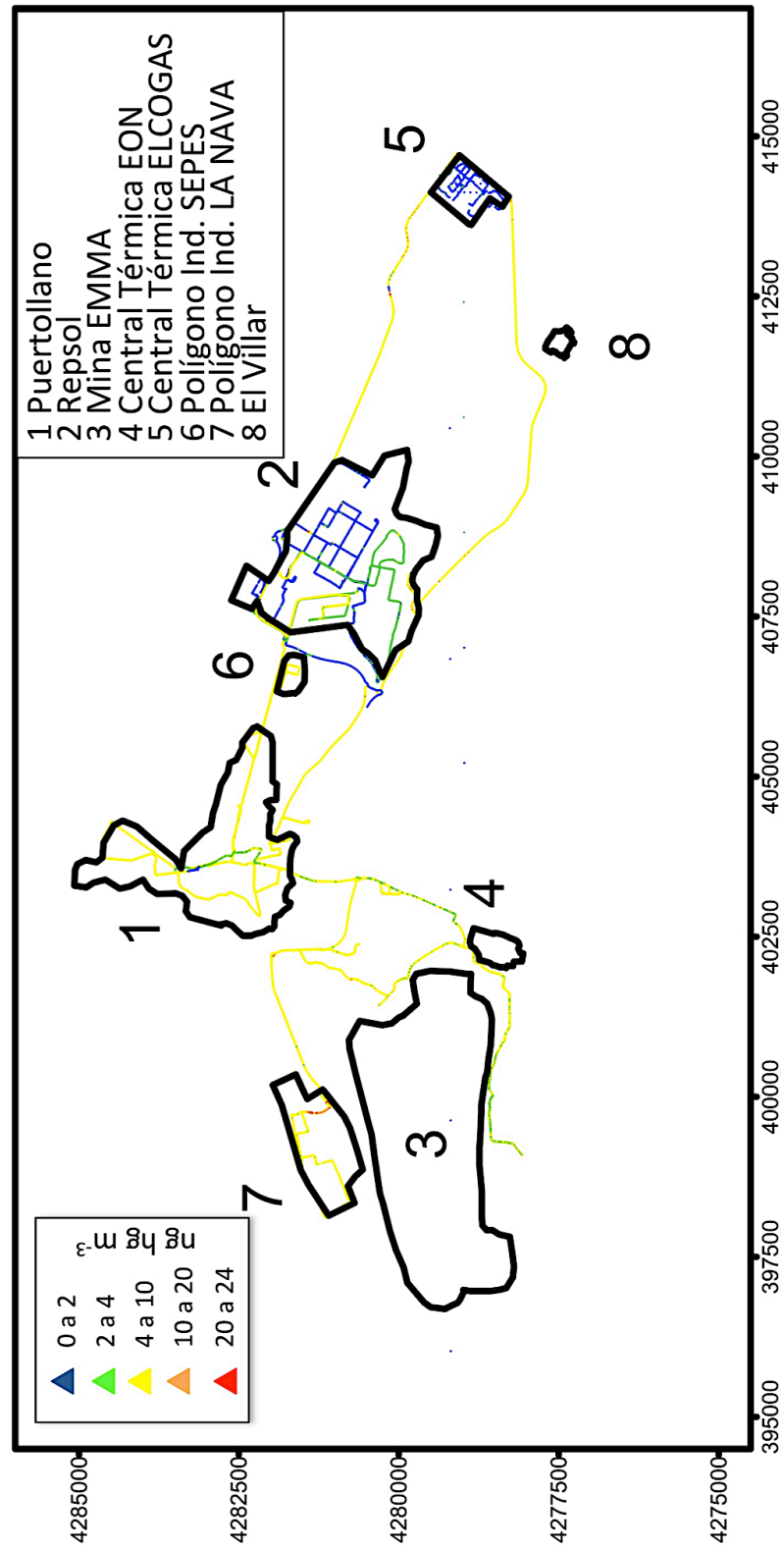


Figura 77. Mapa completo de las mercuriometrías realizadas en Puertollano durante mayo del 2011.

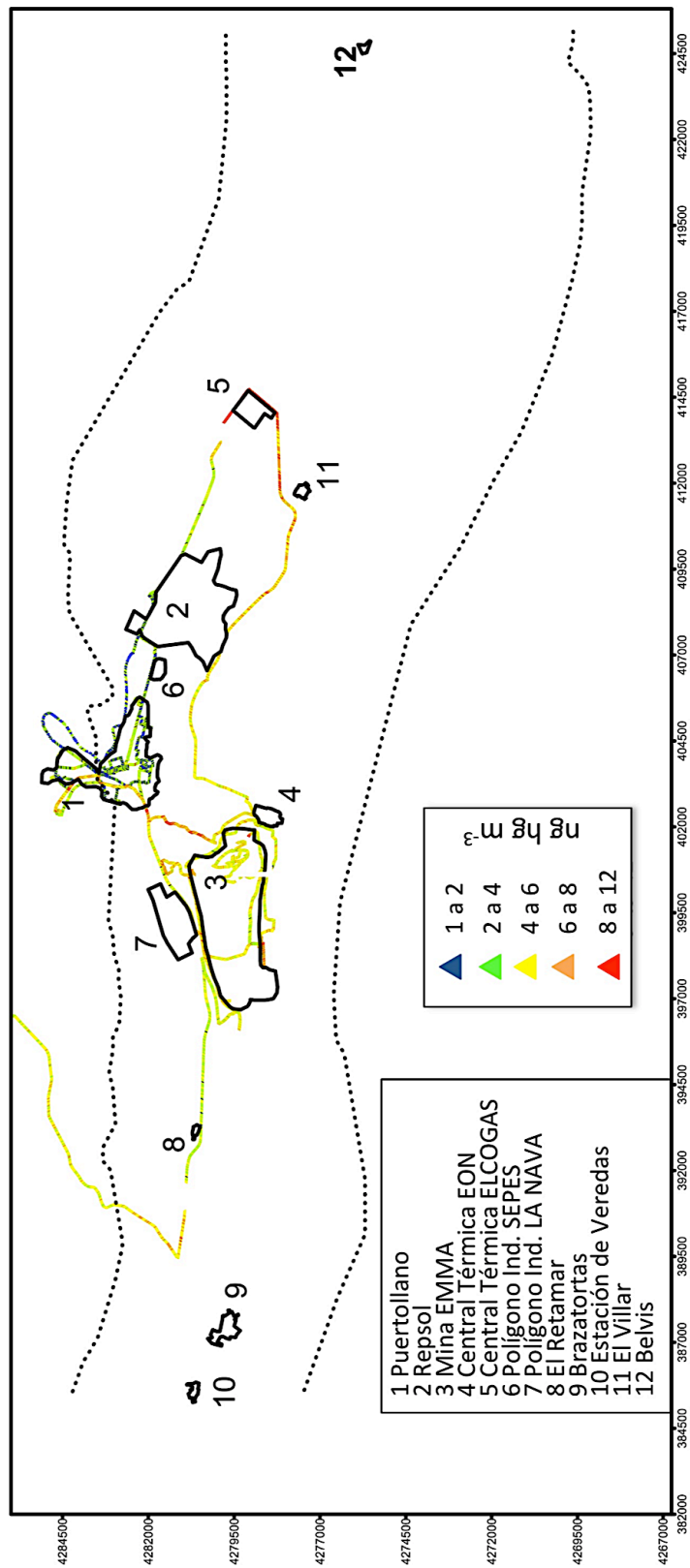


Figura 78. Mapa completo de las mercuriométrías realizadas en Puertollano durante julio del 2012

3.8.1.2. Mercuriometría en Puertollano

Esta mercuriometría se llevo a cabo en Julio del 2012, junto con la realizada en Mina Emma y abarca toda la ciudad de Puertollano. Los valores registrados oscilan entre 1,2 y 18,5 ng m^{-3} y la media geométrica es de 2,23 ng m^{-3} (Tabla 13). Los valores mas altos de GEM se registraron en la zona norte y oeste de la ciudad donde se llegaron a alcanzar medias móviles de hasta 12 ng m^{-3} ; en la zona Este y Sur los valores se encontraron en todo momento por debajo de los 6 ng m^{-3} (Figura 79).

	Promedio	MG	Máximo	Mínimo
Elcogas	3,16	1,49	14,94	1,00
Repsol	2,27	1,33	37,25	0,30
Encasur	2,02	1,27	10,32	0,04
Puertollano	6,58	2,23	18,50	1,20

Tabla 13. Resumen estadístico básico de las monitorizaciones realizadas en el área de Puertollano. Todos los datos en ng m^{-3} . MG: media geométrica.

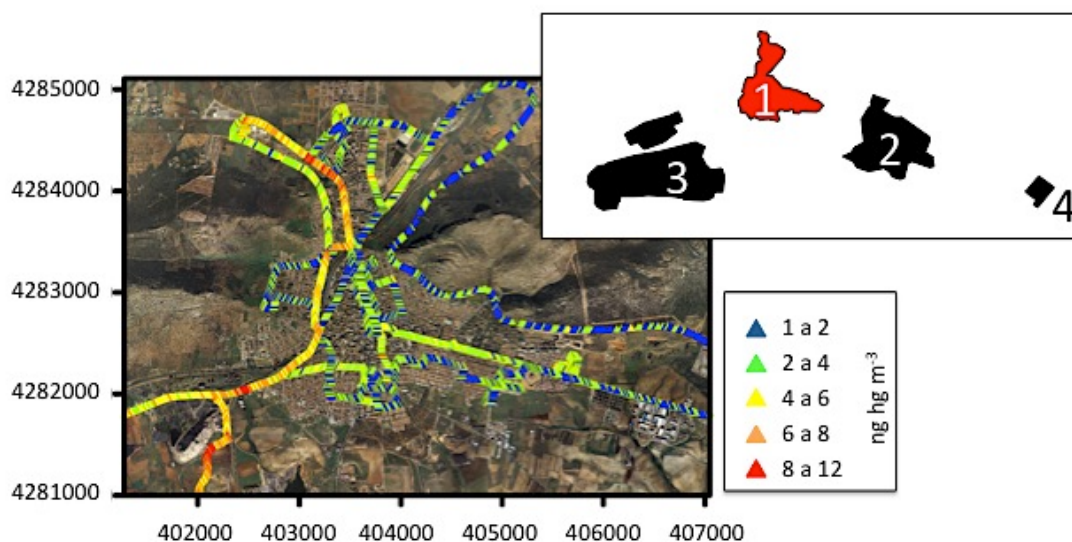


Figura 79. Mapa de la mercuriometría realizada en Puertollano en Julio del 2012.

3.8.1.3. Mercuriometría en Repsol

En Repsol se realizó una mercuriometría, en mayo del 2011, en la que se midieron tanto la red de caminos y carreteras del recinto como los edificios y sus alrededores. En este caso (Figura 80) el interior del complejo de Repsol presentó en toda su extensión valores situados entre los 2 y los 4 ng m^{-3} , salvo en las inmediaciones de uno de los edificios de Repsol Química, en la que los valores llegaron hasta los 24 ng m^{-3} . Dados estos valores anómalos, se procedió a muestrear el interior del edificio situado en la proximidad de los valores anómalos. Los valores en el interior del edificio tenían una media de 1.000 ng m^{-3} en datos a partir de los obtenidos en las distintas dependencias del edificio, llegando a superar los 25.000 ng m^{-3} en uno de los laboratorios. La razón de estos valores tan altos se debía a la presencia de un tubo en U con mercurio usado para medir la presión y que no se encontraba sellado. En las inmediaciones del complejo los valores eran un poco más altos que en el interior, llegando hasta los 10 ng m^{-3} .

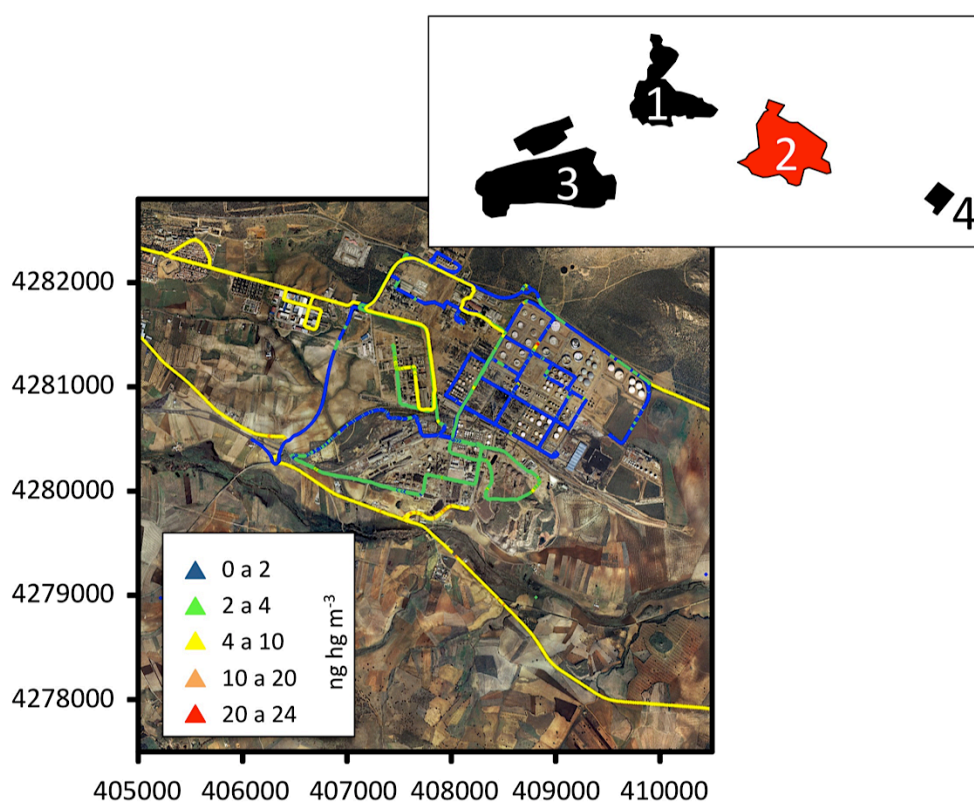


Figura 80. Mapa de la mercuriometría realizada en Repsol en mayo del 2011.

3.8.1.4. Mercuriometría en Encasur (Mina Emma)

Encasur posee la única mina de carbón que se encuentra en activo actualmente en Puertollano, la mina Emma. En Julio del 2012 se procedió a realizar una mercuriometría en esta mina, combinada con una monitorización completa del área de Puertollano, que incluyera las inmediaciones de todas las posibles fuentes de emisión de Hg^0 .

Los resultados obtenidos (Figura 81 y Tabla 13) indican que los valores medidos oscilaban entre los 2 y los 12 ng m^{-3} , con una media geométrica de $1,27 \text{ ng m}^{-3}$. Los valores más altos se obtuvieron en la zona más profunda de la mina donde se alcanzaron los 12 ng m^{-3} y en las carreteras inmediatamente más cercanas a la mina, donde los valores se encontraban entre los 6 y los 12 ng m^{-3} . Se realizó una monitorización estática frente a un perfil de la corta en la que se estaba produciendo la combustión espontánea del carbón contenido en los estériles, obteniendo unos resultados inferiores a 6 ng m^{-3} .

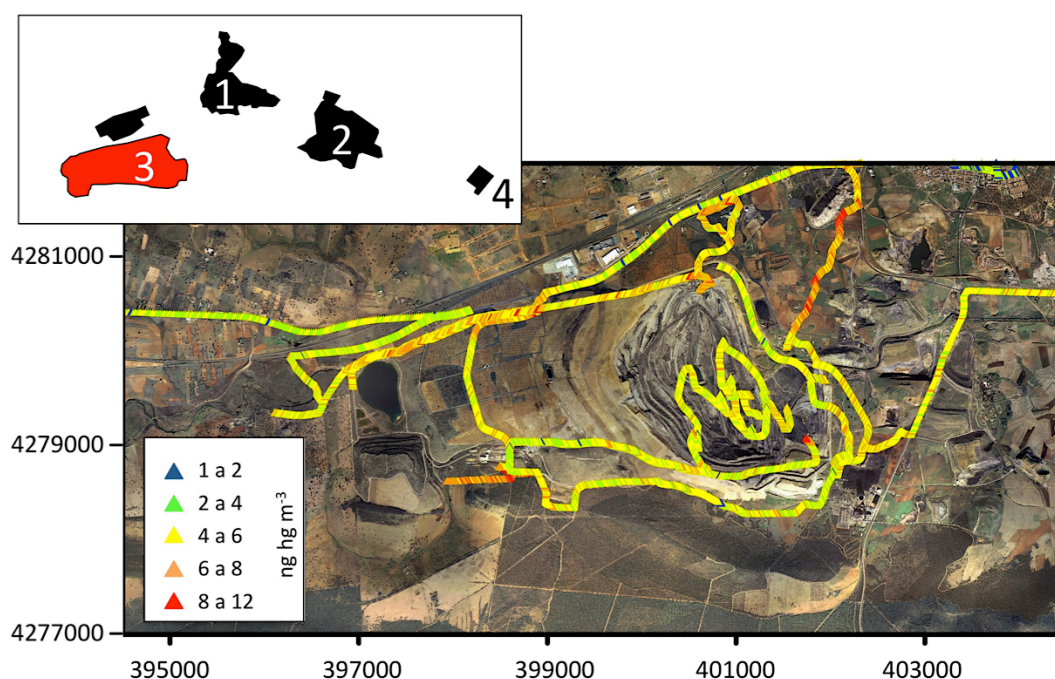


Figura 81. Mercuriometría realizada en Mina Emma (Encasur) durante Julio del 2012.

3.8.1.5. Mercuriometría en Elcogas.

Esta mercuriometría se realizó en mayo del 2011, con unas temperaturas que oscilaron entre los 15 y los 23 °C , con cielos despejados y soleados. Los valores que se registraron (Figura 82) estaban por debajo de 4 ng m⁻³ (ver Tabla 13). La media geométrica era de 1,49 ng m⁻³. No se encontraron en el recinto fuentes de emisión de GEM identificables, ni valores anómalos que pudieran indicar la existencia de alguna fuente de emisión.

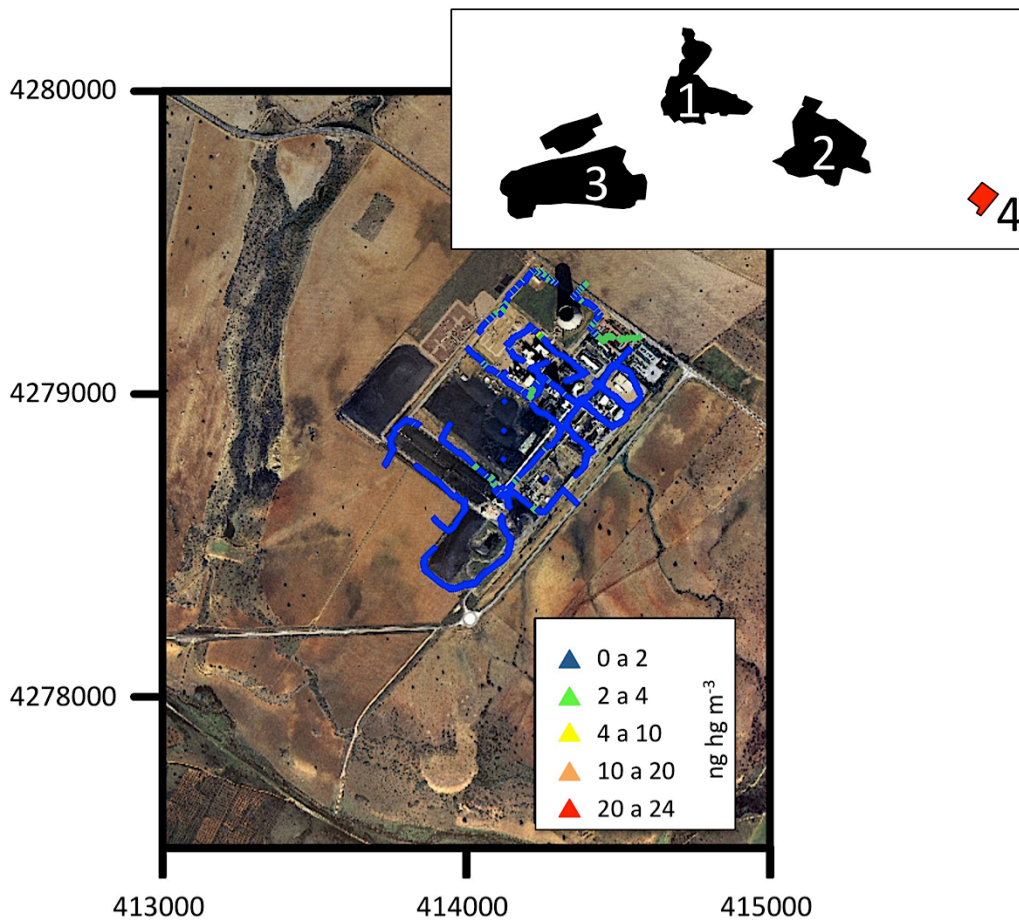


Figura 82. Mapa de la mercuriometría realizada en Elcogas en mayo del 2011.

3.8.2. Lumex en la Red de Vigilancia y Control del Aire.

Dados los altos niveles de contaminación atmosférica que hay en Puertollano, debido principalmente a las industrias antes mencionadas, existen en Puertollano (Figura 83) cuatro estaciones de control del aire de doce en total que existen en Castilla La Mancha, cuyo centro de control se ubica en Puertollano, mediante el Centro de Control de la Calidad del Aire de Puertollano, dependiente de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.



Figura 83. Localización de las estaciones de control del aire en Puertollano. A: Estación Campo de fútbol; B: Estación Calle Ancha; C: Estación Barriada 630; D: Estación Instituto. Imagen de una de las estaciones de control del aire.

En estas estaciones se tomaron medidas de mercurio en aire con el equipo Lumex RA-915+. Además contamos con los datos de meteorología y contaminantes que se miden en estas estaciones, cedidas por la red de control y vigilancia de la calidad del aire de Castilla-La Mancha. Las estaciones, sus características y el periodo de tiempo durante el cual se tomaron medidas son los siguientes:

- **Estación Instituto:** Estación suburbana muy influenciada por las emisiones industriales, representativa de la zona suroeste de Puertollano, con aproximadamente el 20% de la población.
 - Código de estación: ES 1277A / 13071016
 - Clase de Área: Suburbana
 - Tipo de Estación: Industrial
 - Clase de zona: Industrial / Residencial
 - Principal fuente de emisión que afecta a la estación: Combustión industrial
 - Fuente de emisión secundaria que afecta a la estación: Combustión en sector residencial y comercial
 - Distancia a la primera vía de tráfico: 3 metros (15 m. de ancho).
 - Periodo de tiempo en que se midió Hg: 27/05/2011 al 04/06/2011

- **Estación Barriada 630:** Estación urbana influenciada por las emisiones industriales, aunque algo más apantallada por ser la que más lejos se ubica de las principales fuentes de emisión, representativa de la zona norte de Puertollano, con aproximadamente el 30% de la población.
 - Código de estación: ES 1265A / 13071017
 - Clase de Área: Suburbana
 - Tipo de Estación: Industrial / Residencial
 - Clase de zona: Industrial, Comercial y Residencial
 - Principal fuente de emisión que afecta a la estación: Combustión industrial
 - Fuente de emisión secundaria que afecta a la estación: Combustión en sector residencial y comercial

- Distancia a la primera vía de tráfico: 3 metros (15 m. de ancho)
 - Periodo de tiempo en que se midió Hg: 09/06/2011 al 16/06/2011
- **Estación Calle Ancha:** Estación urbana influenciada por las emisiones industriales, representativa de la zona centro de Puertollano, con aproximadamente el 30% de la población.
- Código de estación: ES 1278A / 13071014
 - Clase de Área: Urbana
 - Tipo de Estación: Industrial
 - Clase de zona: Industrial / Comercial / Residencial
 - Principal fuente de emisión que afecta a la estación: Combustión industrial
 - Fuente de emisión secundaria que afecta a la estación: Combustión en sector residencial y comercial
 - Distancia a la primera vía de tráfico: 1 metro (15 m. de ancho)
 - Periodo de tiempo en que se midió Hg: 27/06/2011 al 11/07/2011
- **Estación Campo de Fútbol:** Estación suburbana muy influenciada por las emisiones industriales, representativa de la zona sureste de Puertollano, con aproximadamente el 20% de la población.
- Código de estación: ES 1279A / 13071015
 - Clase de Área: Suburbana
 - Tipo de Estación: Industrial / Residencial
 - Clase de zona: Industrial / Residencial
 - Principal fuente de emisión que afecta a la estación: Combustión industrial

- Fuente de emisión secundaria que afecta a la estación: Combustión en sector residencial y comercial
- Distancia a la primera vía de tráfico: 60 metros (20 m. de ancho)
- Periodo de tiempo en que se midió Hg: 27/07/2011 al 11/07/2011

De estas estaciones se tienen datos de meteorología y contaminantes (cedidos por la red de control y vigilancia del aire de la calidad del aire de Castilla-La Mancha) y de mercurio gaseoso medido con el Lumex RA-915+.

Los contaminantes medidos son:

- PM10: partículas menores de 10 micras.
- SO₂: dióxido de azufre.
- NO₂: dióxido de nitrógeno u óxido nítrico.
- NO: óxido de nitrógeno (II), óxido nítrico o monóxido de nitrógeno.
- O₃: ozono.
- Benceno.
- Tolueno.
- Xileno.

Los datos meteorológicos disponibles son: dirección del viento, velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, presión, radiación solar y precipitación.

En función de los datos de mercurio gaseoso obtenidos y los datos de meteorología y contaminantes que se tenían, se marcó el objetivo de predecir el comportamiento del mercurio gaseoso en función del comportamiento de los demás parámetros. Para ello se empleó un análisis de regresión mediante el programa de estadística Minitab 15, obteniéndose las siguientes ecuaciones de regresión que predicen, algunas con un r^2 muy alto, el comportamiento del mercurio gaseoso.

3.8.2.1. Estación Barriada de 630.

Para esta estación se dispone de datos de meteorología y contaminantes, y se realizó un análisis de regresión con el objetivo de predecir el comportamiento del mercurio gaseoso en función de los contaminantes y la meteorología, los contaminantes, y por último, únicamente con la meteorología.

Mediante este sistema se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

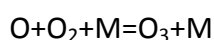
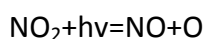
Análisis de regresión en función de los contaminantes y la meteorología:

$$\begin{aligned} Hg = & - 29,0 + 0,00442 PM10_630 - \mathbf{0,244 SO2_630} - 0,0268 NO2_630 + 0,0083 NO_630 \\ & + 0,00105 O3_630 + 0,069 BEN_630 + \mathbf{0,237 TOL_630} - \mathbf{0,242 XIL_630} - 0,00156 Direc. \\ & Viento_630 - 0,0194 Vel. Viento_630 - 0,0513 Temp_630 + 0,00368 Hum. Relal_630 + \\ & 0,0365 Presión_630 + 0,000094 Radiación Solar_630 \end{aligned}$$

Donde:

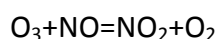
- PM10: partículas menores de 10 micras.
- SO₂: dióxido de azufre.
- NO₂: dióxido de nitrógeno u oxido nítrico.
- NO: óxido de nitrógeno (II), óxido nítrico o monóxido de nitrógeno.
- O₃: ozono.
- Ben: benceno.
- Tol: tolueno.
- Xil: xileno.
- Direc. Viento: dirección del viento.
- Temp: temperatura.
- Hum. Relalt: humedad relativa del aire.

Mediante esta ecuación se obtiene una recta de ajuste con un r de 0,6 (Figura 84-1). Se pudo observar que para predecir los contenidos de Hg⁰ en la atmosfera los parámetros con más peso estadístico eran SO₂, tolueno y xileno. Esto parece indicar que los patrones de dispersión de benceno y tolueno (dos contaminantes primarios) deben de ser similares al del Hg⁰ y que su fuente de emisión es la misma o está muy próxima. Sin embargo, el peso estadístico de otros contaminantes primarios (NO, NO₂) y secundarios (O₃) es bastante menor, debido principalmente a la interacción de los dos primeros compuestos para formar el tercero según la reacción (Wayne, 2000):



Siendo M=N₂, O₂, CO₂.

Una reacción que también sucede de forma inversa como:



En cuanto al poco peso de las PM10 en el cálculo, esto es debido a las grandes diferencias de transporte de ambas fases (gas y particuladas).

Análisis de regresión en función de los contaminantes:

$$Hg = 3,60 + 0,00198 PM10_{630} - 0,267 SO2_{630} + 0,0493 NO2_{630} - 0,167 NO_{630} - 0,00300 O3_{630} + \mathbf{1,46 BEN_{630}} + 0,062 TOL_{630} - \mathbf{0,730 XIL_{630}}$$

Este análisis de regresión en función, únicamente de los contaminantes, obtiene un r de 0,5 (Figura 84-2). Las diferencias fundamentales respecto al análisis de regresión anterior que incluía las condiciones meteorológicas es el alto peso que cobran los BTX (Benceno, Tolueno y Xileno) respecto al resto, confirmando lo apuntado en el anterior análisis.

Análisis de regresión en función de la meteorología:

$$Hg = - 48,0 - 0,000017 Direc. Viento_{630} + 0,0321 Vel. Viento_{630} - \mathbf{0,0524 Temp_{630}} + 0,00058 Hum. Relal_{630} + \mathbf{0,0559 Presion_{630}}$$

Este análisis de regresión en función de los parámetros meteorológicos tiene un r de 0,2 (Figura 84-3). En cuanto a estos factores, se ha comprobado que la presión barométrica, temperatura y velocidad de viento son los que más influencia tienen en las concentraciones modelizadas de Hg^0 en la atmosfera de Puertollano. Como puede observarse en la figura 84, los máximos contenidos diarios de GEM se producen en periodos nocturnos de estabilidad atmosférica, cuando las temperaturas bajan y no se producen flujos convectivos en las capas bajas de la atmosfera, debido a lo cual los factores predominantes son temperatura, velocidad de viento y presión atmosférica.

Estación Barriada 630

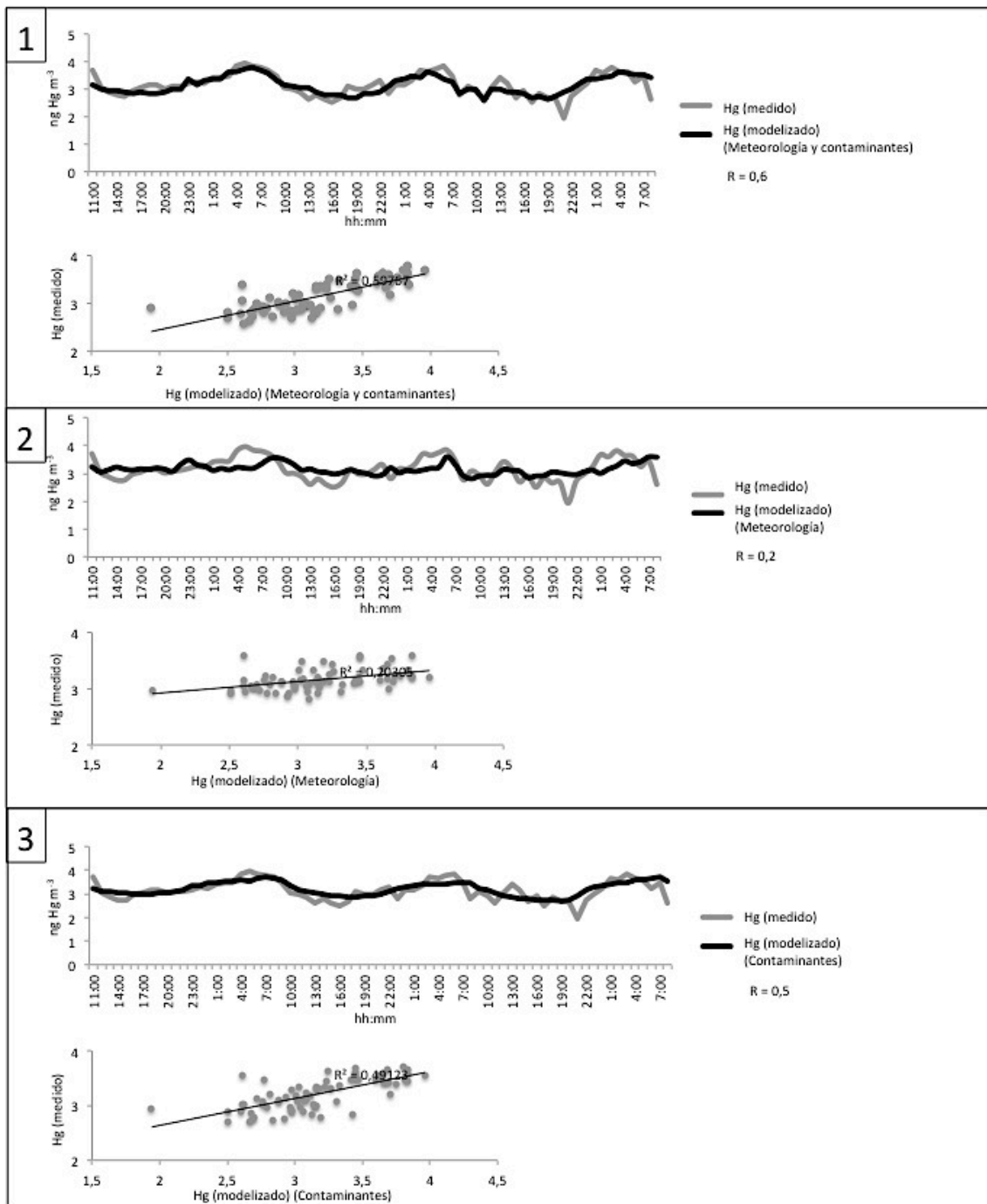


Figura 84. Representación gráfica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. 1 Hg calculado mediante meteorología y contaminantes. 2. Hg calculado mediante meteorología. 3. Hg calculado mediante contaminantes.

3.8.2.2. Estación Campo de futbol.

Para esta estación se disponían de datos de meteorología y contaminantes, y se realizó un análisis de regresión con el objetivo de predecir el comportamiento del mercurio gaseoso en función de los contaminantes combinado con la meteorología, y de los contaminantes y la meteorología por separado.

Mediante este sistema se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

Análisis de regresión en función de los contaminantes y la meteorología:

$$Hg = 30,4 + 0,00537 PM10_CF + 0,00782 SO2_CF + 0,0531 NO2_CF - 0,095 NO_CF - 0,0139 O3_CF + 0,00137 O3Q_CF - 0,0326 BEN_CF - 0,0053 TOL_CF - 0,0022 XIL_CF + 0,000181 Dir. Viento_CF - \mathbf{0,360 Vel. Viento_CF} + 0,0665 Temp_CF + 0,0228 Hum. Relal_CF - 0,0305 Presion_CF - 0,000516 Rad. Solar_CF$$

Mediante esta ecuación se obtiene una recta de ajuste con un r de 0,75 (Figura 85-1). Esta estación de control de la calidad del aire es la más próxima a la refinería de Repsol de las cuatro estudiadas y se encuentra localizada en un espacio abierto, por lo que la capacidad de dilución del viento (velocidad del viento) aparece como el factor principal que explica las concentraciones de Hg⁰ en la zona, y son las variables meteorológicas las que más peso tienen en el cálculo del Hg modelizado para esta zona.

Análisis de regresión en función de los contaminantes:

$$Hg = 6,08 + 0,00271 PM10_CF + 0,00199 SO2_CF + 0,130 NO2_CF - 0,743 NO_CF - 0,0123 O3_CF - 0,0139 O3Q_CF + \mathbf{0,0656 BEN_CF} - 0,0077 TOL_CF - 0,0346 XIL_CF$$

Este análisis de regresión, en función únicamente de los contaminantes, obtiene un r de 0,44 (Figura 85-2), una proporción mucho menor que los explicados por la combinación de factores meteorológicos y contaminantes primarios y secundarios. A pesar de este ineficaz ajuste, se observa de nuevo que son los BTX los que más peso tienen en el cálculo del Hg modelizado, es decir, los que más puntos en común tienen con el Hg⁰ en cuanto a patrones de transporte atmosférico y/o fuente de emisión.

Análisis de regresión en función de la meteorología:

$$Hg = 53,4 - 0,000589 \text{ Dir. Viento_CF} - \mathbf{0,418 \text{ Vel. Viento_CF}} + 0,0220 \text{ Temp_CF} + 0,0237 \text{ Hum. Relat_CF} - 0,0547 \text{ Presion_CF} - 0,000341 \text{ Rad. Solar_CF}$$

Este análisis de regresión en función de los parámetros meteorológicos tiene un r de 0,72 (Figura 85-3). En esta caso vuelve a ser la velocidad del viento y su capacidad de dilución, el factor más importante para calcular el Hg^0 que hay en la atmosfera, una conclusión coherente con los máximos registrados en las horas nocturnas, cuando la atmósfera se estabiliza y cesan los flujos convectivos diurnos producto del aumento de temperatura y radiación solar.

Estación Campo de Fútbol

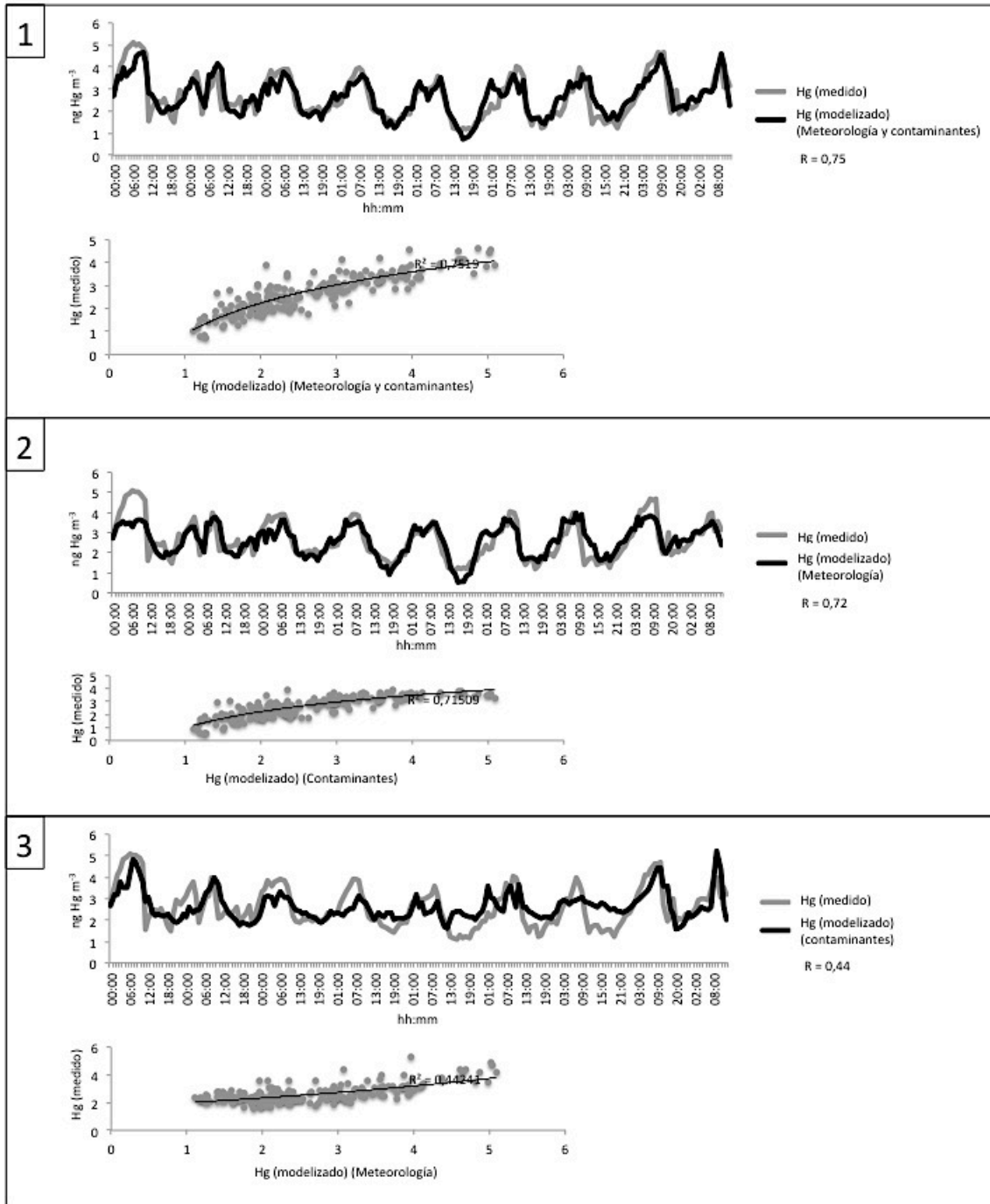


Figura 85. Representación gráfica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros. 1 Hg calculado mediante meteorología y contaminantes. 2. Hg calculado mediante meteorología. 3. Hg calculado mediante contaminantes.

3.8.2.3. Estación Calle Ancha.

En esta estación solo se toman datos de contaminantes y no de meteorología, por lo que el análisis de regresión se ha realizado únicamente con los factores de contaminantes.

Análisis de regresión en función de los contaminantes:

$$Hg = 2,81 - 0,0160 SO2_CA + 0,0472 NO2_CA - 0,297 NO_CA - 0,00354 O3_CA + 0,145 BEN_CA - 0,0189 TOL_CA + 0,0648 XIL_CA$$

Este análisis de regresión en función, únicamente de los contaminantes, tiene un r de 0,29 (Figura 86) y el parámetro mas importante en esta ecuación es Oxido de nitrógeno (NO). En este caso el ajuste es el peor de los conseguidos en todas las estaciones de control de la calidad del aire estudiadas. La localización de la estación de muestreo corresponde a una calle muy cerrada, con edificios de cuatro plantas alrededor y escasa circulación atmosférica, lo que seguramente hace muy complejo comprender la dinámica de contenidos de contaminantes (incluyendo GEM) en un escenario en el que actúa no solo la distancia a los focos de emisión y los parámetros meteorológicos, sino también el volumen de tráfico rodado y la ventilación intermitente de un aparcamiento subterráneo situado a menos de 5 metros de distancia del punto de medida.

Estación Calle Ancha

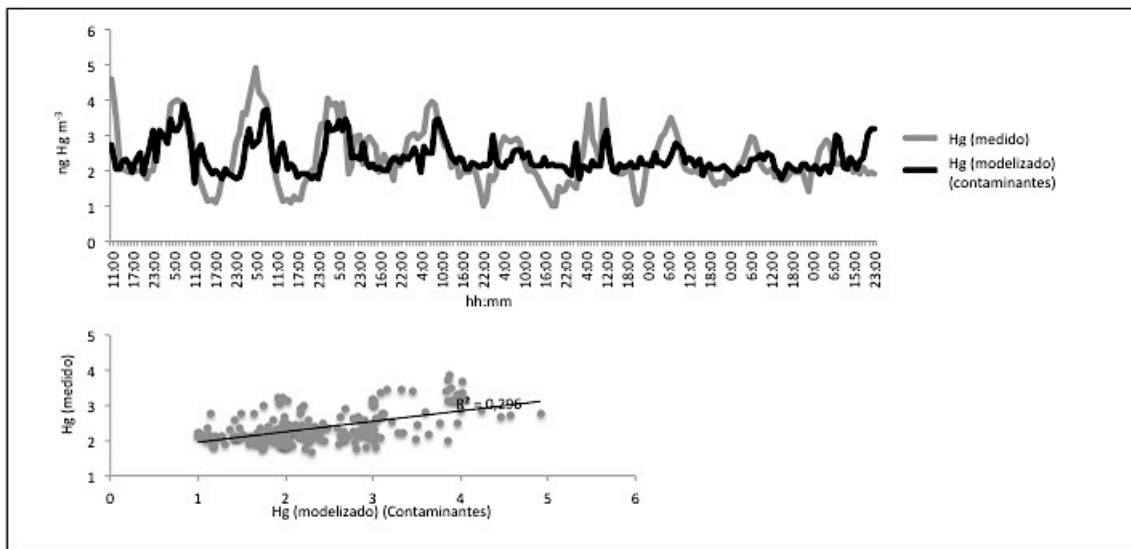


Figura 86. Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros.

3.8.2.4. Estación Instituto.

En esta estación solo se toman datos de contaminantes y no de meteorología, por lo que el análisis de regresión se ha realizado únicamente con los factores de contaminantes.

Análisis de regresión en función de los contaminantes:

$$Hg = 3,21 + 0,0268 PM2,5_HI - 0,0428 SO2_HI + 0,0999 NO2_HI - 0,149 NO_HI - 0,0138 O3_HI$$

Este análisis de regresión en función, únicamente de los contaminantes, obtiene un r de 0,73 (Figura 87). En este caso la localización de la estación corresponde a un espacio semi-abierto de un barrio residencial alejado de las probables fuentes de emisión de los contaminantes (incluyendo GEM). Por esta razón a pesar de que no hemos considerado los parámetros meteorológicos en la modelización, éstos no deben de ser predominantes en la predicción de los contenidos de GEM en la atmosfera. De hecho se ha obtenido un buen ajuste solo con los contenidos en otros contaminantes

(73%), lo que indica que tanto el Hg^0 como el resto de contaminantes han sido transportados desde un foco de emisión no muy alejado del punto de muestreo.

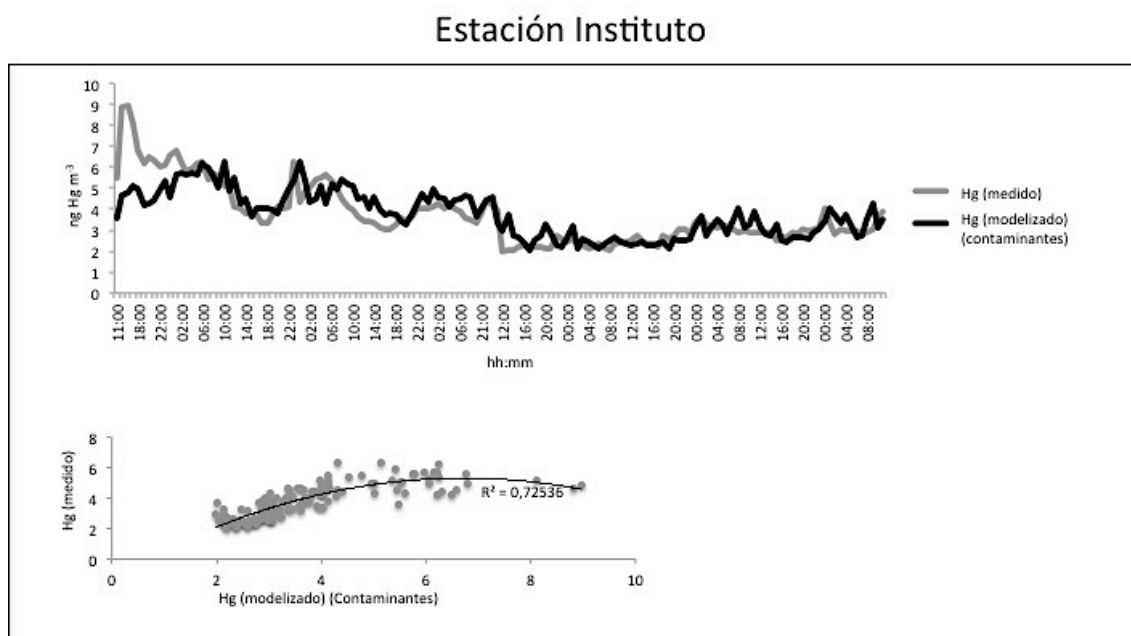


Figura 87. Representación grafica y ajuste de las mediciones reales de Hg y los datos calculados a partir de los demás parámetros.

A partir de estos datos se puede interpolar el comportamiento del mercurio en una zona urbana como Puertollano. Las cuatro estaciones se localizan en diferentes puntos de la ciudad: la estación Calle Ancha está en pleno núcleo urbano, muy alejada de las zonas industriales, por lo que la ecuación de regresión realizada con los contaminantes, procedentes en su mayor parte de la industria de Repsol, no predice más que un 29 % del comportamiento del mercurio. En este caso la influencia mayor en el mercurio, aparte de la temperatura y radiación solar, son los contaminantes propios de cualquier núcleo urbano, tales como las emisiones de los vehículos. Aun así como se puede observar en la Figura 84-2 la grafica predice los picos más altos de mercurio, muy probablemente por que tales picos sean debidos a las condiciones meteorológicas, por ejemplo la dirección del viento que arrastre los contaminantes hacia la estación; no obstante no poseemos datos meteorológicos para esta estación en concreto.

La Estación Barriada de las 630 es la que se encuentra más alejada de cualquier posible núcleo de contaminación, se localiza en una zona residencial, apartada del centro de la ciudad. Al realizar el análisis de regresión múltiple con los parámetros de contaminantes y meteorología obtenemos un ajuste bastante bueno, con un r de 0,6. Al realizar el mismo análisis de regresión con la meteorología y los contaminantes por separado obtenemos que el análisis de la meteorología nos arroja un r de 0,5 y el de los contaminantes un r mucho más bajo de 0,2. Debido a la lejanía de esta estación con las fuentes de contaminación es lógico que los contaminantes se hayan dispersado y diluido cada uno según sus características y llegados a una zona tan lejana como esta tengan menos en común con el mercurio de lo que tienen en zonas más cercanas al foco. Por el contrario en esta estación gana relevancia la meteorología, que, en ausencia de otros contaminantes, es el principal factor del comportamiento del mercurio.

La Estación Instituto se encuentra en el extremo sur de Puertollano, es la estación más cercana a las explotaciones carboníferas y la segunda más cercana al complejo petroquímico de Repsol; se encuentra en una zona residencial en la que se localizan diversos talleres de reparación de vehículos y algunas industrias pequeñas. Debido a la localización de esta estación, la influencia de los contaminantes en la predicción del comportamiento del mercurio es muy elevada y pese a que en esta estación no poseemos datos de meteorología obtenemos únicamente con los contaminantes un r de 0,72 lo que indica un muy alto grado de correlación entre el comportamiento de los contaminantes emitidos por la industria y el comportamiento del mercurio, pudiendo suponer que al menos una parte del mercurio medido comparte el foco de emisión con los contaminantes.

La Estación Campo de Fútbol se localiza muy cerca del complejo petroquímico de Repsol, a las afueras de la ciudad. En esta estación podemos observar como la influencia del comportamiento de los contaminantes es muy alto, al igual que en la estación anterior, llegando a tener un r de 0,72. Cuando además de los contaminantes empleamos la meteorología el ajuste aumenta hasta el 0,75, como se puede ver en la figura 85, el incluir la meteorología en la ecuación sirve fundamentalmente para

ajustar la ecuación a los picos más altos de mercurio. También podemos observar en la grafica como la meteorología por si sola obtiene únicamente un r de 0,44.

Según los datos y la interpretación de éstos parece ser que la influencia de la meteorología en el comportamiento del mercurio oscila entre un 40 y un 50 % y que el mercurio presenta el mismo comportamiento que los principales contaminantes emitidos por la industria de forma directamente proporcional a la cercanía al foco emisor, con un r de 0,75 en las estaciones más cercanas al complejo de Repsol y las instalaciones carboníferas y descendiendo hasta un r de 0,29 en la estación más alejada del foco, donde los diversos contaminantes, incluido el mercurio, se han diluido o transformado en función de sus propiedades específicas a cada uno.

3.8.3. Tekran

Durante un periodo de tiempo comprendido entre abril del 2010 y junio del 2011 se han estado realizando mediciones en continuo con el analizador de mercurio Tekran, en el Centro de Estudios Universitarios de Puertollano. Durante ese periodo se midió mercurio vapor (GEM) y mercurio reactivo (RGM).

Los datos obtenidos se han tratado en función de las condiciones meteorológicas, dado que los parámetros que más afectan al mercurio son la temperatura y radiación solar. Como se puede observar en la tabla 14, el GEM tiene una media para todo el periodo de medición de $1,81 \text{ ng m}^{-3}$, lo cual se encuentra muy ligeramente por encima de los valores de fondo medidos en Estados Unidos y Europa (AMAP/UNEP, 2008), con niveles de $1,6 \text{ ng m}^{-3}$. Respecto a las variaciones por estaciones, se observa que las estaciones con valores medios de GEM más bajos son el otoño y el verano, presentando el invierno valores muy poco más altos. La estación que presenta los valores medios más altos de GEM es la primavera, al igual que sucedía en el complejo de Las Cuevas (ver apartado 3.1.1 de esta Tesis) de igual forma en la primavera se presentan los valores máximos ($7,32 \text{ ng m}^{-3}$) registrados en todo el periodo, pero no los mínimos más altos, que se dan en otoño. Las variaciones de la concentración de

GEM son muy similares en invierno y en otoño y mayores en los meses más cálidos (Figura 88 y 89).

El RGM obtiene un valor medio para todo el periodo de medición de $0,0088 \text{ ng m}^{-3}$, que entra dentro del rango de las medidas realizadas en el Ártico europeo (Svalvard) con niveles de $0,002 - 0,012 \text{ ng m}^{-3}$ (Berg et al., 2003), y es inferior a los valores medidos en Europa y América del Norte con niveles de $0,04 \text{ ng m}^{-3}$ (AMAP/UNEP, 2008) y de los valores de fondo medidos en Estados Unidos y Europa (AMAP/UNEP, 2008), con niveles de $0,04 \text{ ng m}^{-3}$. Los valores medios estacionales reflejan un comportamiento similar al GEM para los meses más fríos del año, pero inverso para los más cálidos; en este caso la estación con valores medios más altos es el verano con una media de $0,0117 \text{ ng m}^{-3}$ superando a la primavera en la que solo se alcanzan los $0,0073 \text{ ng m}^{-3}$. La variación en el rango (Figuras 90 y 91) en las estaciones es baja únicamente en el periodo más frío del año, invierno, y similar en las demás estaciones, teniendo su máximo en el otoño.

GEM					
	Media	Mínimo	Máximo	Rango	
Invierno	1,61	0,11	5,89	5,78	
Otoño	1,54	0,12	5,49	5,36	
Primavera	2,35	0,05	7,32	7,27	
Verano	1,55	0,03	6,36	6,33	
Total	1,81	0,03	7,32	7,29	
RGM					
	Media	Mínimo	Máximo	Rango	
Invierno	0,0029	0,0001	0,0358	0,0356	
Otoño	0,0024	0,0001	0,0705	0,0704	
Primavera	0,0073	0,0002	0,0544	0,0543	
Verano	0,0117	0,0001	0,0673	0,0672	
Total	0,0088	0,0001	0,0705	0,0704	

Tabla 14. Concentraciones de GEM y RGM por estaciones en Puertollano en ng m^{-3} .

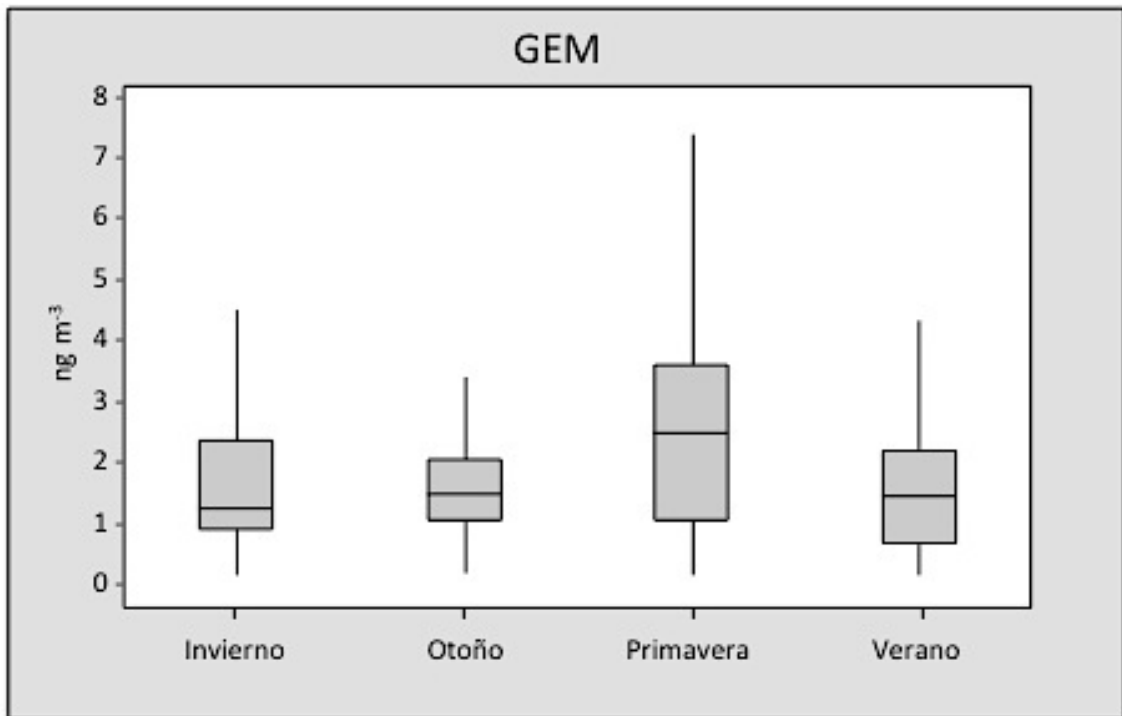


Figura 88. Grafico de caja para las concentraciones de GEM en función de la estación meteorológica del año.

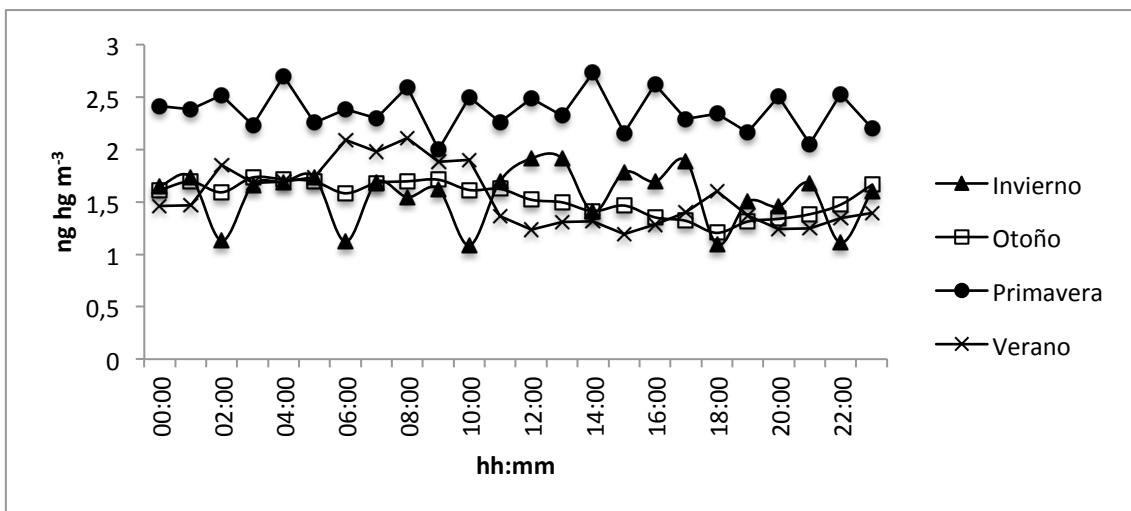


Figura 89. Medias horarias de GEM en Puertollano para cada estación.

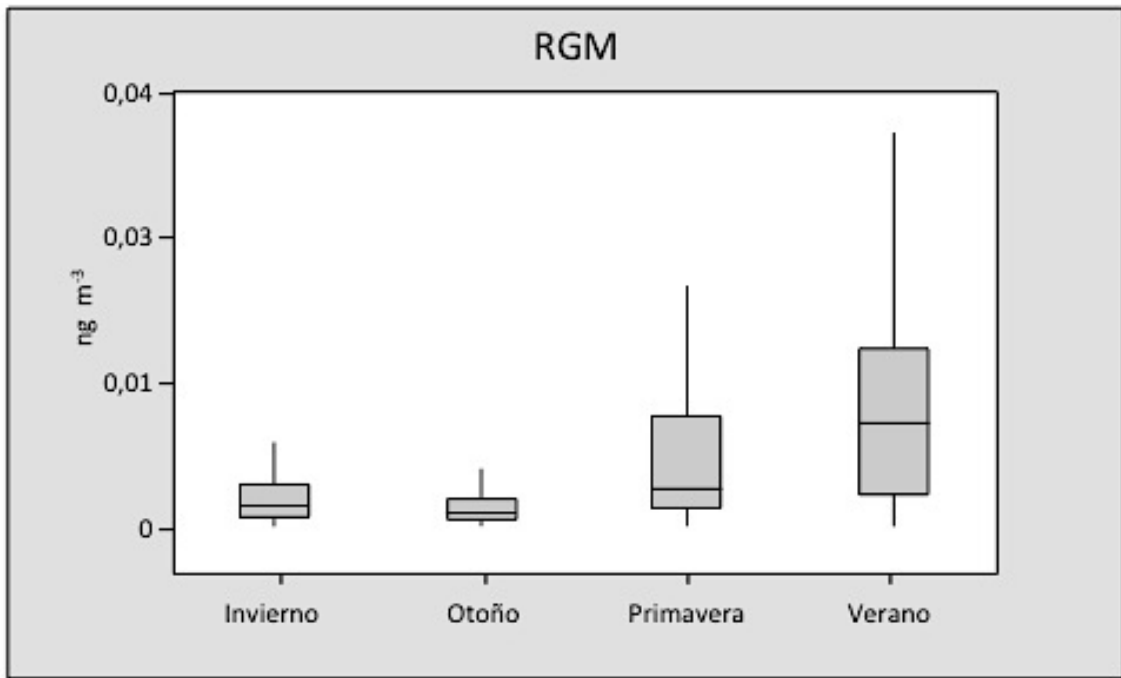


Figura 90. Gráfico de caja para las concentraciones de RGM en función de la estación meteorológica del año.

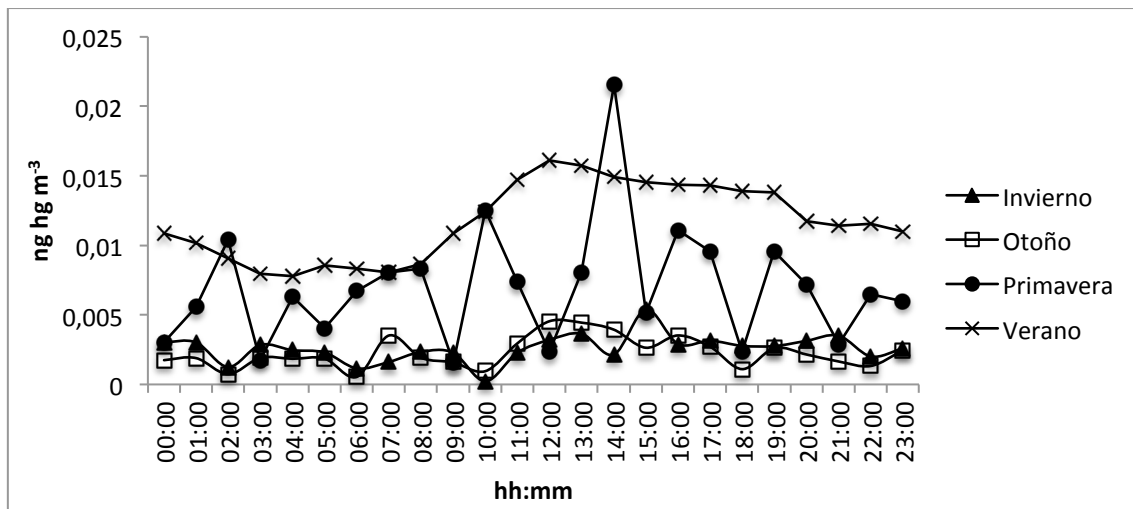


Figura 91. Medias horarias de RGM en Puertollano para cada estación.

3.8.4. Puertollano y Las Cuevas: RGM.

Si realizamos una comparación entre los datos medidos con el equipo Tekran en la zona de Las Cuevas y los medidos en Puertollano observamos (Tabla 15) que las concentraciones de GEM en Las Cuevas son dos órdenes de magnitud superiores a los

valores medidos en Puertollano, lo cual resulta esperable dado que Las Cuevas es un sitio altamente contaminado en el que se manipula activamente mercurio metálico, mientras que Puertollano, como ya se ha demostrado anteriormente, no tiene ningún foco que emita mercurio. No obstante, en cantidades considerables se observa una variación de escenario cuando centramos la atención en las concentraciones de RGM (Tabla 15). En este caso las concentraciones de la zona de Las Cuevas son solo un orden de magnitud mayores y, en el caso del verano, se encuentran en el mismo orden de magnitud.

	Puertollano			Las Cuevas			Total (%)
	GEM	RGM	%RGM	GEM	RGM	%RGM	
Invierno	1,61	0,0029	0,18	127,18	0,033	0,03	694,19
Otoño	1,54	0,0024	0,16	242,23	0,084	0,03	449,41
Primavera	2,35	0,0073	0,31	280,56	0,348	0,12	250,44
Verano	1,55	0,0117	0,75	223,72	0,08	0,04	2110,91

Tabla 15. Comparación entre las concentraciones de GEM y RGM en Puertollano y Las Cuevas. %RGM: tanto por ciento de RGM en función de la concentración de GEM. Total (%): tanto por ciento de %RGM de Puertollano en comparación con el %RGM de Las Cuevas.

Con el objeto de facilitar la comparación entre las concentraciones de RGM de ambas zonas se ha calculado el tanto por ciento de RGM respecto al GEM de su misma estación (Tabla 15; %RGM) y después se ha comparado ambos tantos por ciento (Tabla 15; Total (%)). El resultado de esta comparación indica que el tanto por ciento de RGM respecto al GEM es mucho más elevado en Puertollano que en Las Cuevas, llegando en verano a ser un 2.110 % superior. Es posible que esta enorme diferencia se deba a la acumulación en núcleos urbanos de agentes que medien en la oxidación del Hg_{gas}^0 (GEM) a $\text{Hg}_{\text{gas}}^{2+}$ (RGM), tales como los halógenos, Cl, Br, ClO, BrO, que proceden de la industria química de Puertollano y de los fungicidas empleados en la agricultura.

3.9. Monte Amiata (Italia).

3.9.1. Área de estudio.

Monte Amiata es el edificio volcánico mayor y más reciente de la provincia magmática Toscana, albergando dos reservorios geotérmicos en las formaciones carbonático-evaporíticas (200-230°C) a una profundidad de 500-1000 metros y en el complejo metamórfico basal a más de 3.000 metros de profundidad. Los altos flujos de calor se deben a un cuerpo magmático localizado alrededor de 6-7 km bajo el nivel del mar y no completamente enfriado, que produce una anomalía de Bouguer negativa y un levantamiento de cerca de 1000 metros de los sedimentos Neógenos cercanos (Sestini, 1932; Gianelli et al., 1988). La circulación hidrotermal típica de los sectores NE y SO del complejo volcánico de Monte Amiata está caracterizada principalmente por aguas Ca-SO₄ y descargas de gases ricos en CO₂(H₂S) (Minissale et al., 1997).

La ciudad de Abbadia San Salvatore fue el centro de producción principal de cinabrio de todo el distrito minero de Monte Amiata. Está localizada en el flanco Este del volcán. La mineralización explotada tenía un contenido de mercurio de 0,6-2,0 % en peso y se extrajo desde una profundidad de 400 m. El mercurio líquido se produjo después de que el mineral fuera secado, molido y tostado a 650-700 °C, condensado posteriormente y embotellado. El proceso de tostación se llevó a cabo mediante hornos Spirek y Cermak-Spirek, reemplazados más tarde por hornos conectados a los condensadores Cermak y hornos rotatorios (Gould y Pacific y Nesa) (Figura 92). Una parte del mercurio fue usada para la producción de pigmentos, y los procesos de embotellado y producción de pigmentos se llevaron a cabo dentro de las instalaciones (Bellander et al., 1998).

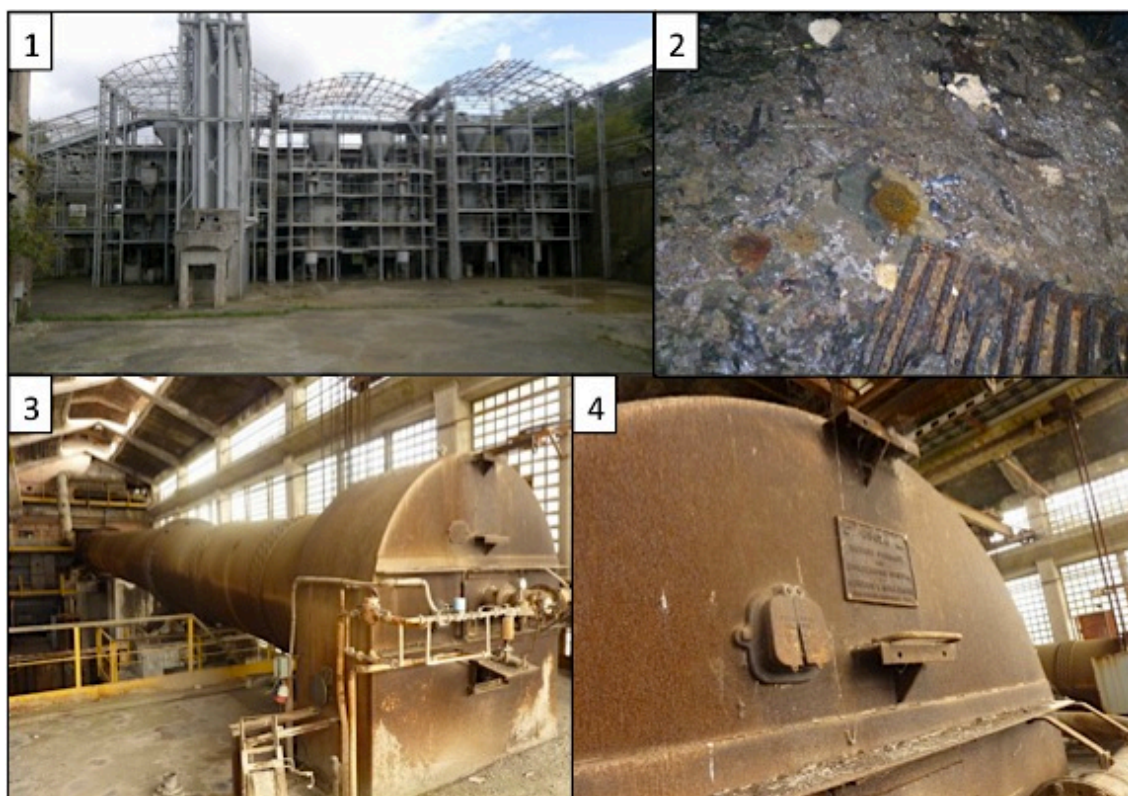


Figura 92. 1. Hornos Pacific en Siele. 2. Detalle del mercurio condensado en el suelo bajo los hornos Pacific de Siele. 3. Hornos Gould. 4. Detalle de la placa de los hornos Gould.

Tras la clausura de la actividad minera de mercurio en los años noventa, el propietario de la concesión minera (E.N.I., AGIP Division) produjo una serie de documentos para la remediación de las áreas extractivas y metalúrgicas. En el 2008 se firmó un acuerdo entre E.N.I. y la alcaldía de Abbadia San Salvatore para transferir la propiedad de esta remediación a la agencia pública. Esta es la razón de que la alcaldía de Abbadia San Salvatore necesite mediciones periódicas de GEM para conseguir un mejor control de las labores de remediación y sus efectos en decrecimientos de los niveles de GEM.

Debido a que no es esperable que las concentraciones consideradas anómalas se sitúen solo donde el mercurio fue producido, se realizó un transepto a través de áreas exteriores al recinto minero-metalúrgico. De igual forma, se realizaron transeptos en la zona urbana para verificar los niveles de GEM y por último, se realizó una comprobación de las posibles emisiones a través de los gases emitidos en el entorno de la localidad de Bagni San Filippo, al norte de Abbadia San Salvatore (Figura 24).

3.9.2. Mediciones de Hg atmosférico.

Durante todo el muestreo se realizaron 35.598 mediciones de mercurio atmosférico. Los resultados se resumen en la Figura 93, mientras que en la Tabla 16 se resumen algunos parámetros estadísticos, clasificados según las diferentes áreas estudiadas (Figura 24). Los valores promedio (325 ng m^{-3}) son ligeramente superiores a los esperados para valores en el exterior que prevé la legislación Toscana. La media aritmética era de 18 ng m^{-3} , no coincidente con la media geométrica (31 ng m^{-3}). Pueden reconocerse al menos cuatro subpoblaciones separadas por valores umbral de 40, 160, 500 y 1260 ng m^{-3} , derivadas de las grandes diferencias de concentración registradas en toda el área de estudio. Como era esperable las concentraciones más altas se registraron en el entorno de la localidad de Abbadia San Salvatore y en las proximidades de las áreas mineras (abandonadas o en proceso de restauración para geoturismo de Siele y Morone al Sur de Abbadia San Salvatore, con contenidos de GEM superiores a 21.320, 8.159 y 18.461 ng m^{-3} respectivamente. Hay que señalar en este sentido que en el interior del horno Nesa y la zona de condensación el equipo se saturó, lo que quiere decir que los valores estaban por encima de 50.000 ng m^{-3} .

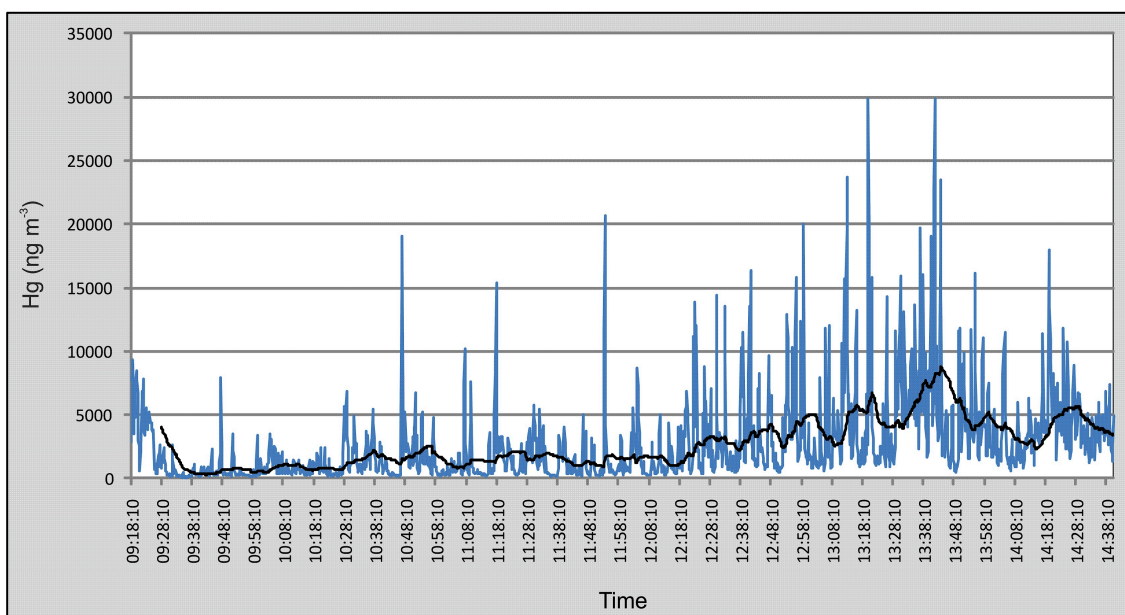


Figura 93. GEM en todo el área de Abbadia San Salvatore y alrededores. Los valores de Hg aparecen en ng m^{-3} .

Las concentraciones de mercurio en las áreas cercanas a las plantas mineras y metalúrgicas y el centro de Abbadia San Salvatore registraron valores similares a los de las áreas mineras, además de que si consideramos el perímetro urbano de Abbadia (ASSU en la Tabla 16), los valores de Hg eran inferiores a 100 ng m^{-3} . Sorprendentemente el área hidrotermal de Bagni San Filippo registró los valores más bajos, siendo el más alto de 67 ng m^{-3} , mientras que el promedio fue de 12 ng m^{-3} . Valores similares se midieron durante el muestreo por los itinerarios en carretera entre Abbadia San Salvatore a las áreas de Siele y Morone (Tabla 16), con un valor promedio de 13 ng m^{-3} con la concentración más alta de 130 ng m^{-3} , y a Bagni San Filippo.

Las mediciones de mercurio se realizaron también en el interior de los edificios (incluidos aquellos en los que se tostaba el cinabrio y se condensaba y almacenaba el mercurio líquido) del área minera, observándose valores variables aunque por lo general altos..

En la Figura 94 se puede observar un mapa de estos edificios. Cada color representa un intervalo específico de niveles de GEM, habiéndose obtenido a partir de cientos de mediciones llevadas a cabo en cada piso y/o habitación del edificio en cuestión. En resumen, puede decirse que tres edificios mostraron valores promedio de GEM inferiores a 200 ng m^{-3} , 5 mostraron contenidos de GEM entre 200 y 1000 ng m^{-3} , incluyendo el Museo Minero ($\text{Hg}=625 \text{ ng m}^{-3}$), donde anteriormente se almacenaba el cinabrio y el mercurio líquido, y 3 edificios estaban entre 1000 y 2000 ng m^{-3} y 2000 y 5000 ng m^{-3} respectivamente.

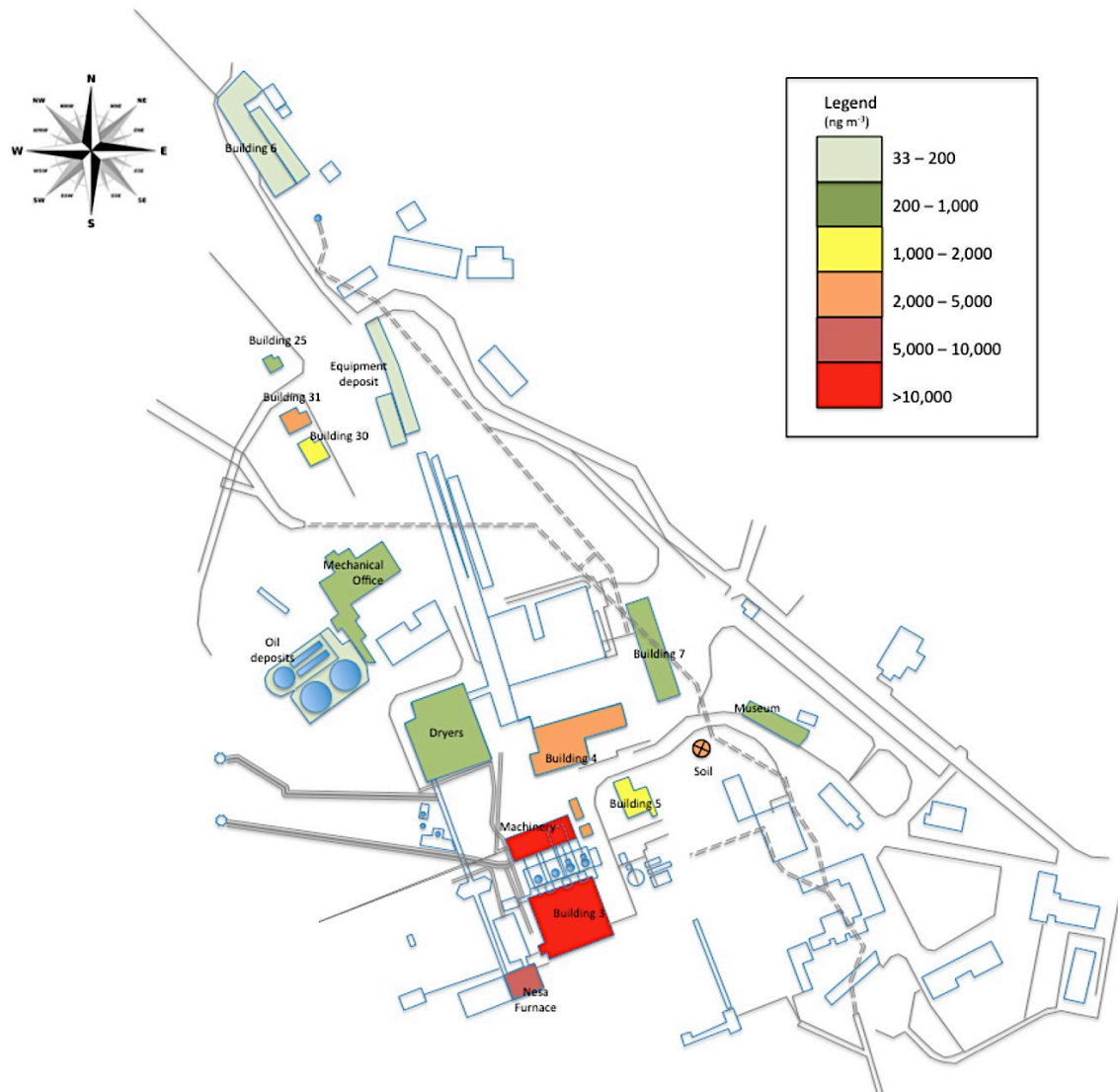


Figura 94. Mapa esquemático de los edificios y estructuras mineras en el área minera de Abbadia San Salvatore. Los colores diferentes se refieren a intervalos medidos de GEM en cada lugar. Los intervalos se han obtenido a partir de cientos de mediciones de GEM en cada habitación y piso del mismo edificio o estructura.

Área	N	Media	DS	MG	Máximo
Área Total	35.589	325	1.470	31	21.320
BSF	4.473	12	6,5	10	67
ASSU	7.056	450	1.652	88	21.320
ASSM	3.644	735	2.230	178	21.320
SIELE	2.422	239	650	75	8.159
MORONE	1.073	2.758	4.009	594	18.461
ASSSM	3.362	13	15	9	130
Dispositivo fijo	1.935	2.710	3.295	1.470	29.841

Tabla 16. Parámetros estadísticos para las concentraciones de GEM (en ng m^{-3}) medidas en los lugares de muestreo (Figura 24) del distrito minero de Abbadia San Salvatore y áreas cercanas. BSF: Bagni San Filippo; ASSU: Área urbana de Abbadia San Salvatore; ASSM: Área minera de Abbadia San Salvatore; ASSSM: Itinerario por carretera entre Abbadia San Salvatore-Siele-Morone; El equipo fijo estuvo localizado durante 5,5 h cerca del horno Nesa. DS: desviación estándar. MG: media geométrica.

Los edificios que contenían los hornos y condensadores mostraron valores comprendidos entre 5.000 y 10.000 ng m^{-3} y $>10.000 \text{ ng m}^{-3}$. Estas altas concentraciones se debían a la presencia de cinabrio y gotas de mercurio líquido procedentes de los condensadores (Figura 95).



Figura 95. Gotas de mercurio líquido en los edificios de Abbadia San Salvatore.

El 11 de Mayo de 2011 se dejó un equipo fijo midiendo en continuo en las cercanías de un horno Nesa durante 5,5 horas (desde las 09:18 hasta las 14:38 hora local). Las medias aritméticas y geométricas fueron de 2.710 y 1.470 ng m⁻³ respectivamente, aunque el valor máximo registrado alcanzó los 29.841 ng m⁻³. Se observó una correlación entre valores de mercurio y radiación solar, debido a que la volatilidad del mercurio se incrementó paralelamente al incremento de temperatura, que vario a lo largo de las mediciones entre 1 y 3 °C de diferencia entre el máximo y el mínimo (Tabla 17).

Muestreo	Temperatura (° C)			Viento		Condiciones
	Promedio	Min	Max	Dirección	Velocidad (m sec ⁻¹)	
BSF	15,2	14,3	16,0	ONO	1,4	Soleado
ASSU	17,7	17,0	18,3	OSO	1,2	Soleado
ASSM	14,4	14,4	14,4	ONO	1,6	Soleado
SIELE	14,7	14,3	15,0	O	3,6	Soleado
MORONE	15,7	15,3	16,0	O	3,6	Soleado
ASSSM	16,2	16,2	16,2	O	3,1	Soleado
Equipo fijo	15,9	14,3	17,3	O	3,5	

Tabla 17. Condiciones meteorológicas promedio en los lugares de muestreo (Fig.1) del distrito minero de Abbadia San Salvatore y áreas cercanas. Legenda: BSF: Bagni San Filippo; ASSU: Área urbana de Abbadia San Salvatore; ASSM: Área minera de Abbadia San Salvatore; ASSSM: Itinerario por carretera entre Abbadia San Salvatore-Siele-Morone; El equipo fijo estuvo localizado durante 5,5 h cerca del horno Nesa.

3.9.3. Reflexiones acerca de Monte Amiata.

Resulta un hecho conocido que el área de Monte Amiata está caracterizada por una concentración anómala de mercurio debido a la presencia tanto de la mineralización como de la actividad hidrotermal. Han sido muchas las investigaciones llevadas a cabo en diferentes matrices como pescados (Bacci and Renzoni, 1973; Ferrara et al., 1991; Rimondi et al., 2012), plantas (Ferrara et al., 1991; Bacci et al., 1994; Loppi, 2000; Loppi and Bonini, 2001), suelos (Ferrara et al., 1991; 1997); sedimentos (Rimondi et al.,

2012) y aguas (Ferrara et al., 1991; Rimondi et al., 2012). De todos modos, los valores de mercurio en aire en las cercanías de Monte Amiata son relativamente escasos y están siempre relacionados con la presencia de As y Hg liberados de las plantas geotérmicas localizadas al sur de Abbadia San Salvatore (Ferrari et al., 1996).

De acuerdo con Ferrara et al, (1991), los primeros niveles confiablemente medidos de mercurio atmosféricos en Monte Amiata se deben a Ferrara et al. (1982) y Breder et al., (1983). Más recientemente, Breder y Flucht (1984), Edner et al. (1993), Ferrara et al. (1998) y Bacci et al. (2000) han publicado datos de mercurio atmosférico cercanos al área geotérmica y a las áreas mineras de Abbadia San Salvatore, Siele y Morone. De acuerdo con estos datos, obtenidos bombeando aire hacia trampas de oro a flujo constante (0,5-1 L min⁻¹), y posterior desorción térmica y análisis por Absorción Atómica (Edner et al., 1993; Ferrara et al., 1998), las concentraciones de mercurio en Abbadia San Salvatore fueron superiores a 1.500 ng m⁻³ en los hornos de tostación localizados en Le Lame, al norte del área minera de Abbadia San Salvatore (Figura 24).

La aplicación de un instrumento capaz de analizar y registrar un valor de mercurio cada segundo permite la adquisición de datos de mercurio de calidad comparable a la espectrometría de Fluorescencia Atómica por Vapor Frio (CVAFAS) (Kim et al., 2006; Aiuppa et al., 2007), lo que permite realizar este trabajo tanto en el exterior como en el interior de los edificios, adquiriendo un gran volumen de datos que pueden ser estadísticamente tratados, lo que supone una mejora considerable respecto a los resultados anteriores disponibles en la bibliografía especializada.

Los nuevos datos que se ofrecen en este trabajo suponen un mejor conocimiento en detalle de la distribución del mercurio gaseoso en el área minera de Abbadia San Salvatore, a pesar de que se restringen a un periodo muy determinado de tiempo (mayo de 2011), y se pueden resumir en las altas concentraciones medidas en los edificios que todavía contienen cinabrio o gotas de mercurio líquido, que son más altas además que las de los estudios previos (por encima de >50.000 ng m⁻³), y que la mayor parte de los edificios muestran concentraciones que sobrepasan los límites máximos recomendados para exteriores (300 ng m⁻³) e interiores (500 ng m⁻³) (Figura 94).

De acuerdo con Ferrara et al. (1998), los valores de fondo de mercurio en Monte Amiata son de 3-5 ng m⁻³; sin embargo, estos valores se alcanzan solo parcialmente en el área de estudio, como muestran las mediciones en automóvil entre Abbadia San Salvatore y Bagni San Filippo (Figura 96) y entre Abbadia San Salvatore y las minas de Siele y Morone (Tabla 17). En este caso de estudio, los valores de fondo apenas han sido registrados, puesto que las concentraciones de Hg estaban entre 10 y 68 ng m⁻³. Como se mencionó previamente, en el área de Bagni San Filippo están presentes gases secos ricos en CO₂, descargas de aguas termales, depósitos de travertinos fósiles y actuales y baños termales. Todo esto explica los incrementos en mercurio atmosférico encontrados en la localidad de Bagni San Filippo. A la salida de esta ciudad los valores de GEM decrecieron rápidamente hasta llegar al área donde se encontraban las mayores manifestaciones gaseosas (Tassi et al., 2009). Para comprenderlo mejor, no disponemos de medidas directas de descargas gaseosas en el área pero todo parece indicar que la fuente de GEM está relacionada con éstas manifestaciones, más aún si tenemos en cuenta que cerca existió una mina de mercurio activa hasta los años setenta y cuya entrada en la actualidad estaba cubierta por una losa de cemento con dos tuberías (de aproximadamente de 2,5 cm de diámetro cada una) que descargan gases ricos en CO₂-H₂S.

La monitorización exprés del itinerario de Abbadia San Salvatore-Siele-Morone (Figura 96) ha mostrado un patrón diferente respecto a la de Abbadia San Salvatore-Bagni San Filippo (Figura 97). Las concentraciones de mercurio atmosférico son del mismo orden de magnitud que los valores de fondo de Monte Amiata, es decir, menores de 10 ng m⁻³.

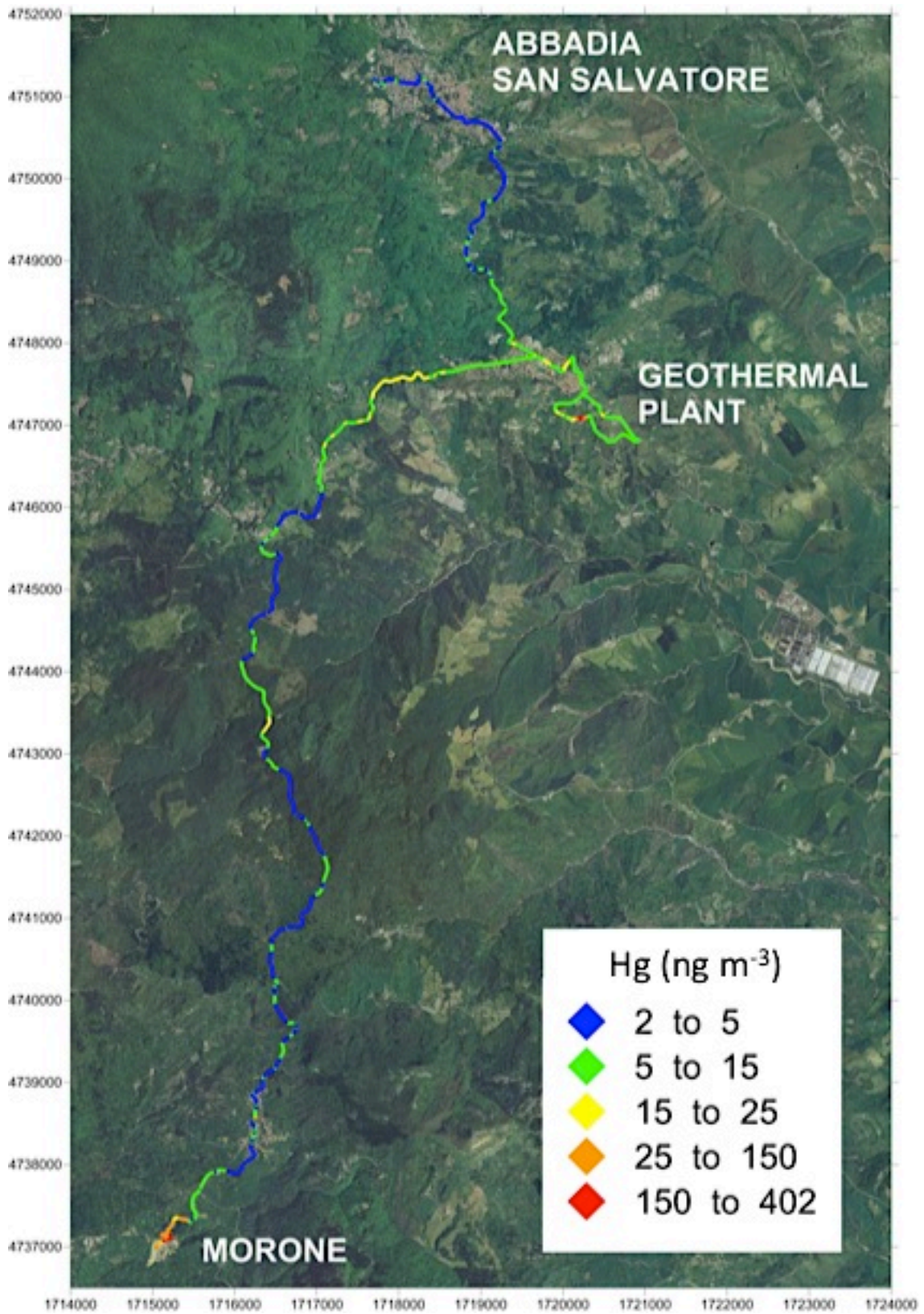


Figura 96. Mapa de isocontornos de mercurio atmosférico (en ng m^{-3}) en los trayectos entre Abbadia San Salvatore y Morone (ASSM en Tabla 17).

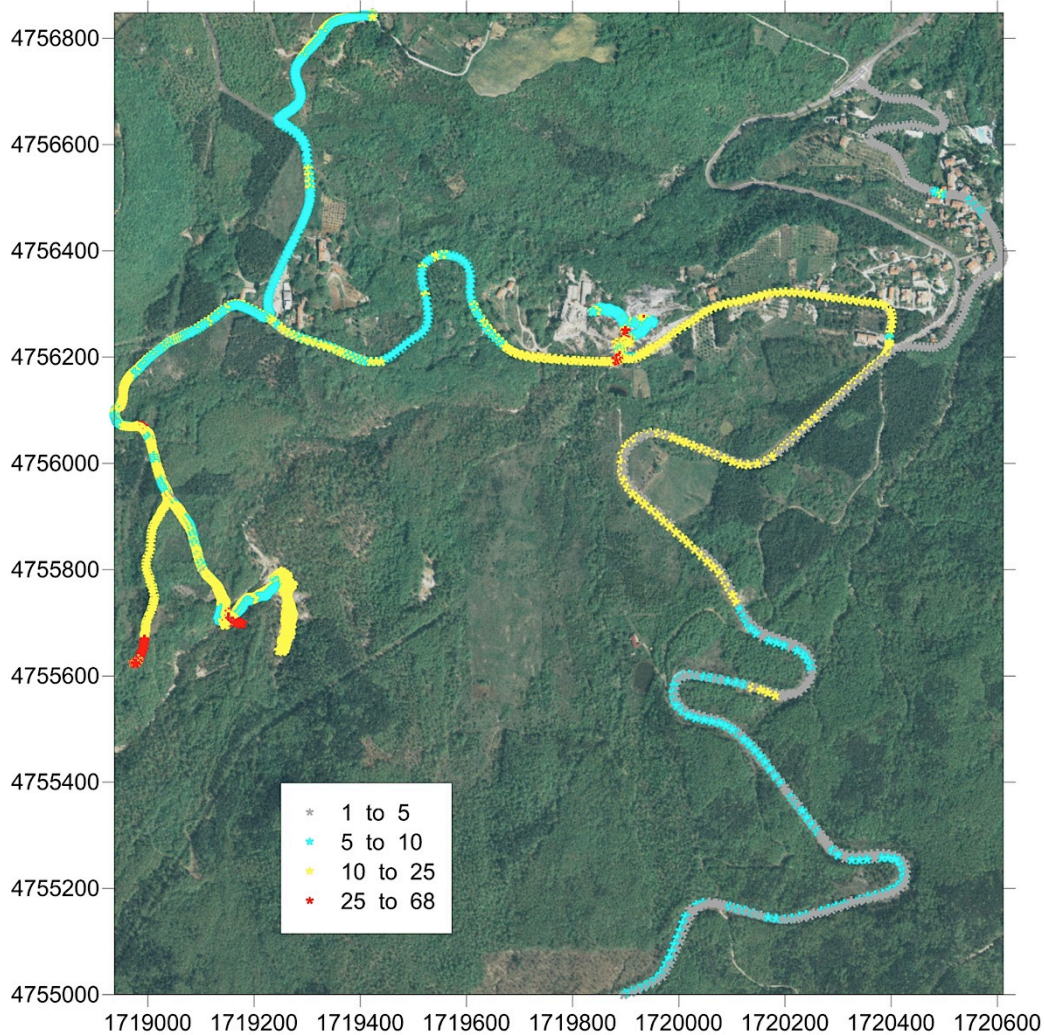


Figura 97. Muestras exprés a lo largo de la carretera que une Abbadia San Salvatore con Bagni San Filippo.

Ocasionalmente se observan débiles incrementos de mercurio (401 ng m^{-3}) cerca de Piancastagnaio, posiblemente debidos a las descargas de la planta geotérmica, considerada responsable de la contaminación por mercurio, puesto que se hallaron concentraciones superiores a 1.000 ng m^{-3} a una altura de 20-30 m desde el suelo (Ferrara et al., 1998). También se registraron ocasionalmente valores por encima de 10 ng m^{-3} en las cercanías de las áreas mineras de Siele y Morone.

Al considerar el mapa de isocontenidos de mercurio atmosférico del área minera de Abbadia San Salvatore observamos un escenario bastante más complejo (Figura 98). Esta figura mejora la caracterización publicada por Ferrara et al. (1998). En concreto, el área urbana de la localidad de Abbadia San Salvatore no parece estar afectada por las

emisiones procedentes de los edificios que contienen los hornos y condensadores, aunque se han registrado intervalos de valores entre 10 y 50 ng m^{-3} . En el lado opuesto de la zona minera se ha podido detectar el avance de la pluma de dispersión, centrada en los focos de emisión (Figura 98), con valores por encima de 1.000 ng m^{-3} , que tienden a delimitar a áreas con contenidos menores de 300 ng m^{-3} (límite recomendado para áreas abiertas).

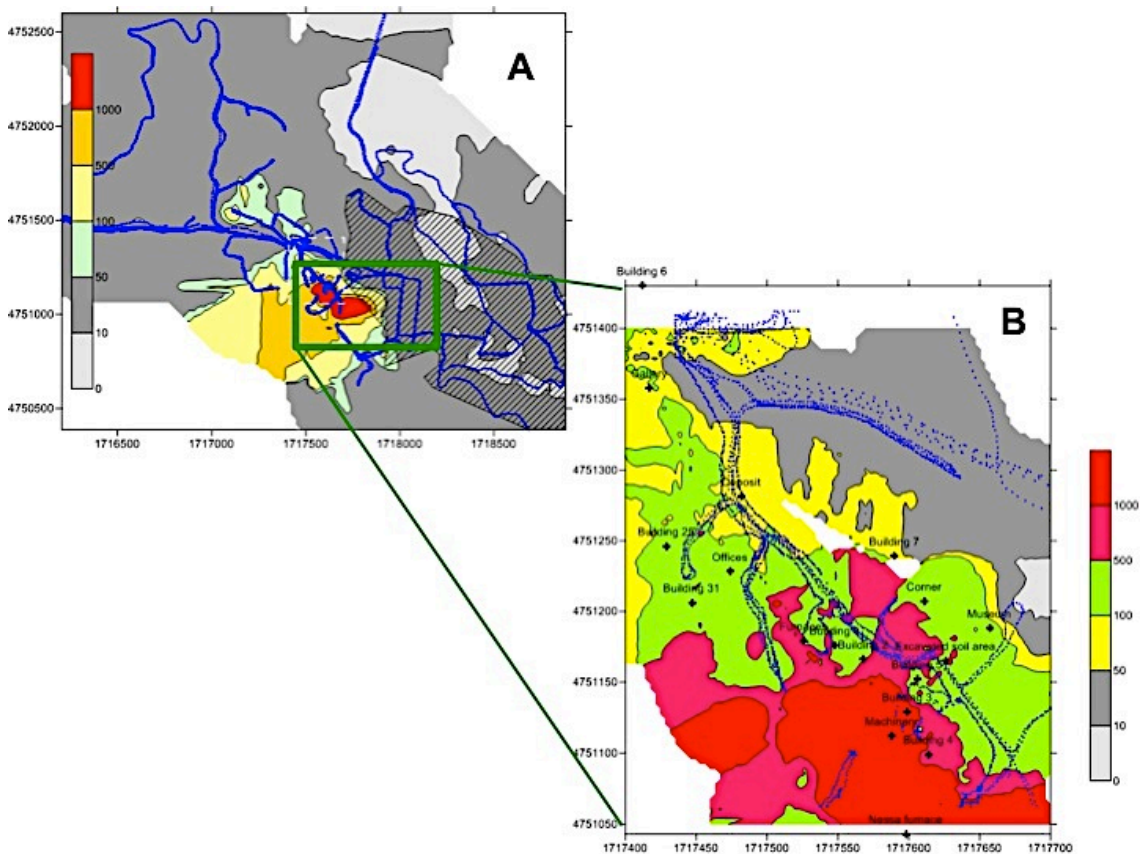


Figura 98. Mapa de isocontornos de mercurio atmosférico (en ng m^{-3}) en el área de Abbazia San Salvatore, incluyendo las áreas urbanas (contorno cuadriculado en gris) y el área minera (B). Las líneas azules son las carreteras y caminos. Para la creación de los mapas se utilizó como criterio de interpolación el inverso de la distancia al cuadrado.

Las concentraciones de mercurio gaseoso en el área minera de Monte Amiata son similares a las observadas en otros distritos mineros, así por ejemplo, en Almadén (Higuera et al., 2006; Martínez Coronado et al., 2010; Llanos et al., 2011) e Idria (Gosar et al., 1997; Kocman et al., 2011). Se han podido observar contenidos altos de Hg^0 en las proximidades de las instalaciones mineras, tendiendo a decrecer

rápidamente conforme nos alejamos de los focos de emisión. Los problemas de salud derivados de altas concentraciones de GEM parecen restringidos a aquellas personas que viven muy próximas al área minera y metalúrgica, aunque deberían de hacerse estudios epidemiológicos no disponibles aun para esta área minera antes de tomar medidas. En el presente estudio solo se han registrado valores por encima de la legislación de Toscana (300 ng m^{-3}) dentro del área minera, pero en el área urbana las concentraciones de GEM están siempre por debajo del nivel máximo recomendado para exposición crónica de la OMS.

Entre las consecuencias más inmediatas derivadas del presente trabajo se encuentran el comienzo de los trabajos de remediación y restauración de las áreas mineras y metalúrgicas. Estos trabajos van a implicar movimientos de materiales contaminados, maquinaria, así como la restauración o destrucción de edificios con contenidos altos en cinabrio o Hg^0 . Para realizar estos trabajos en un ambiente seguro se necesitará un programa de monitorización basado en las técnicas utilizadas en el presente trabajo que ayude en la toma de decisiones y permita controlar y/o minimizar el riesgo derivado de las emisiones de GEM durante los trabajos de restauración, como ya ocurrió en Almadén (Higuera et al., 2012).

4. CONCLUSIONES



<http://users.tinyonline.co.uk/gswithenbank/escape.htm>

El distrito minero de Almadén es conocido por albergar la mina más grande de mercurio del mundo, la mina de Almadén, explotada desde hace más de 2.000 años y de la cual ha salido un tercio del mercurio total empleado por la humanidad. Esta larga historia de extracción y manipulación de mercurio ha dejado un fuerte impacto medioambiental en el distrito, además del impacto natural producido por la enorme acumulación de mercurio en la zona. Es evidente que no todo el distrito se encuentra contaminado de la misma forma, ni por las mismas causas. En esta Tesis se ha intentado ofrecer una visión global de la contaminación en este distrito, analizando el propio pueblo de Almadén, situado justo encima de la mina, algunas de las zonas más contaminadas del distrito cómo el Cerco de Almadenejos y la zona de Las Cuevas, en el momento de la realización de los análisis el único lugar donde aun se seguía manipulando mercurio de forma activa. También se ha estudiado un núcleo poblacional alejado de Almadén, Puertollano, con el objetivo de observar como se comporta el mercurio en zonas con bajas concentraciones y con focos completamente diferentes a los que se encuentran en el distrito minero de Almadén. Por ultimo se han realizado mediciones en Abbadia San Salvatore (Italia) con el objetivo de comparar con Almadén una zona en la que se encuentra una mina de mercurio que aún no ha sido restaurada.

En lo que se refiere al entorno inmediato de **Almadén** se ha podido observar a lo largo de una década como los niveles de GEM han caído drásticamente. La zona se encuentra actualmente en unas condiciones aceptables respecto a las emisiones de GEM en función de cualquiera de las más importantes normas internacionales de referencia de seguridad (ATSDR, EPA, OMS). Esta mejora evidente de las condiciones se debió, principalmente, a dos sucesos:

1. El cese de las prácticas mineras y metalúrgicas en el año 2003.
2. La finalización de las obras de restauración en la principal escombrera de residuos, acaecido en 2008, que permitió que las emisiones de GEM disminuyeran hasta unas condiciones casi preindustriales.

En el extremo opuesto tenemos el **Cerco Metalúrgico de Almadenejos** donde cientos de años de una metalurgia primitiva para la extracción de mercurio han dejado un

legado de contaminación en los suelos que no ha sido remediada mediante ningún tipo de restauración. El Cerco de Almadenejos se encuentra altamente contaminado con concentraciones de mercurio en suelos, aire y plantas que oscilan entre altas y muy altas. A diferencia de otros sectores del distrito minero de Almadén, la contaminación del Cerco de Almadenejos puede ser considerada esencialmente antrópica. Los peligros ambientales inducidos por dicha contaminación no terminan en las paredes del Cerco, en donde se encuentran las concentraciones más elevadas, sino que, como se muestra en los gráficos, se extiende más allá del recinto metalúrgico. No es solo en los suelos donde la anomalía de mercurio se extiende más allá del recinto; los análisis realizados demuestran que esa misma contaminación por mercurio se encuentra también en la vegetación y en el aire. El Cerco de Almadenejos es el último lugar donde se debería permitir la ganadería, ya que el mercurio pasa a los animales (y a través de ellos a las personas) a través de la ingesta voluntaria e involuntaria de plantas y suelos contaminados, respectivamente.

Teniendo esto en cuenta se llega a la conclusión de que el Cerco de Almadenejos requiere una acción inmediata en relación con la recuperación de suelos. Esta acción inmediata podría consistir en retirar el suelo o en aislarlo o encapsularlo de forma permanente. Este último proceso tiene numerosas ventajas:

1. Impide la filtración del agua y del agua subterránea y por lo tanto de la contaminación.
2. Evita las emisiones de gases desde el sitio.
3. Elimina los riesgos asociados al contacto con la piel y/o ingestión humana.

Respecto a la zona de **Las Cuevas** se trata de un caso de estudio muy interesante en el que podemos observar el comportamiento del mercurio gaseoso y sus especies cuando no se pone ningún coto a su expansión. Como era de esperar las concentraciones de GEM, RGM y TPM en Las Cuevas son muy elevadas. Estos niveles de mercurio son entre uno y dos órdenes de magnitud mayores que los medidos en zonas de fondo de Europa (incluido el Ártico) y América del Norte. Dado que no se encontraron relaciones matemáticas significativas entre el RGM y el ozono, la única

opción que queda para explicar la formación de RGM es a través de la oxidación fotoquímica debida a la presencia de especies de halógenos. Además, la interpretación de los datos recopilados muestra una fuerte relación entre las actividades industriales que se realizan en el almacén de Las Cuevas y el aumento y disminución en las concentraciones de GEM, RGM y TPM. Esto también es observable en las correlaciones entre fines de semana/días laborables y las variaciones de concentración de las especies de mercurio. Naturalmente también juegan un rol importante en las fluctuaciones de las especies de mercurio otros factores como:

1. La temperatura y la liberación de TPM del suelo.
2. El incremento estacional de GEM directamente proporcional al aumento de temperatura y radiación solar.

Por otro lado se ha observado un aumento de la concentración de GEM durante las horas nocturnas que podría estar relacionado con la supresión de la estratificación del aire, que se produce durante las horas nocturnas, y la subsecuente liberación de los gases que se encontraban atrapados en la superficie del suelo.

La ausencia de una relación clara entre las especies de Hg y las variables atmosféricas, así como entre las especies de mercurio durante los periodos de 2007 y 2009 pueden ser una consecuencia de la mezcla de fenómenos naturales y antrópicos difíciles de evaluar desde un punto de vista estrictamente matemático en un modelo tan complejo como éste, no obstante sí ha sido posible establecer relaciones claras en la zona de Puertollano donde el modelo es mas sencillo.

Comparando todos estos casos estudiados en el distrito con el comportamiento del mercurio en **Puertollano**, se pueden observar una serie de diferencias fundamentales reflejadas a continuación:

1. El comportamiento del mercurio vapor en Puertollano presenta, en la mayor parte de los casos, un ciclo diario propio de los contaminantes naturales, con un incremento de la concentración durante las horas diurnas y una disminución de la concentración durante las horas nocturnas, claramente influenciado por las variables meteorológicas, fundamentalmente la temperatura y la radiación

solar. Al contrario de lo que sucede en Almadén, en Puertollano el mercurio se ve menos influenciado por la actividad antrópica y por la estratificación del aire, dando como resultado ciclos que sí presentan un patrón diario reconocible o propiciando que las concentraciones sean menores durante los ciclos nocturnos que durante los diurnos.

2. Es interesante señalar como, en relación con el GEM, la proporción de RGM es mucho mayor en Puertollano que en Almadén, a pesar de que la cantidad de mercurio vapor disponible en Almadén llega a ser 3 y 4 órdenes de magnitud superior a los medidos en Puertollano. Esto indica que a pesar de tener mercurio vapor disponible, otros factores deben propiciar que se pueda producir la transformación de GEM a RGM. Factores que según hemos observado son mucho más comunes en núcleos urbanos que en áreas rurales. Esto nos lleva a pensar que un control más estricto del mercurio debería realizarse en las ciudades, ya que el mercurio vapor tiene mucha más facilidad para pasar a RGM, y este puede metilarse y convertirse en una especie altamente tóxica para los seres humanos.

En el caso del área de **Monte Amiata (Italia)** se ha podido observar como en ausencia de una adecuada restauración de las zonas afectadas por la minería de mercurio da lugar a un impacto medioambiental muy grave, obteniendo contenidos de mercurio gaseoso en aire muy superiores a los que actualmente se pueden medir en zonas homologas en las que si se ha realizado una restauración de la zona, como Almadén. La contaminación aérea de esta zona no restaurada afecta de forma directa y muy negativamente a la flora y la fauna de la región, además del grave perjuicio para la salud humana que conlleva, pudiendo ocasionar la aparición de enfermedades relacionadas con la intoxicación de mercurio por inhalación o ingesta accidental.

5. BIBLIOGRAFÍA



<http://www.bilaney-consultants.co.uk/>

- Acocella, V., 2000. Space accommodation by roof lifting during pluton emplacement at Amiata Monte (Italy). *Terra Nova*, 12, 149–155.
- Aiuppa, A., Bagnato, E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Parello, F., Pyle, D.M., Martin, R.S., 2007. Real-time simultaneous detection of volcanic Hg and SO₂ at La Fossa Crater, Vulcano (Aeolian Islands, Sicily). *Geophys. Res. Lett.* 34, L21307. doi:10.1029/2007GL030762.
- Alloway, B.J., 2004. Bioavailability of elements in soil. In: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (Eds.), *Essentials of Medical Geology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 347–372.
- AMAP/UNEP. 2008. Technical background report to the global atmospheric mercury assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemical Branch, 159 pp, <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/MercuryPublications/GlobalAtmosphericMercuryAssessmentSourcesEm/tabid/3618/Default.aspx>
- Amezaga, J., Rötting, T., Younger, P., Nairn, R.W., Noles, A.J., Oyarzún, R., Quintanilla, J., 2011. A rich vein? Mining and the pursuit of sustainability. *Environ. Sci. Technol.* 45, 21-26.
- AOP (2008). Datos estadísticos del sector 2008. www.aop.es/pdf/C5_AOP.pdf (último acceso 22/10/2012).
- ATSDR, 1999. Toxicological profile for mercury. U.S., Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.html>, (último acceso: abril 2012).
- Bacci, E., Renzoni, A., 1973. Preliminary research on the content of total mercury in some fish of Monte Amiata rivers. *Rassegna Medicina Sperimentale*, 20, 60–67. (En italiano).
- Bacci, E., Gaggi, C., Duccini, M., Bargagli, R., Renzoni, A., 1994. Mapping mercury vapours in an abandoned cinnabar mining area by azalea (*Azalea indica*) leaf trapping. *Chemosphere*, 29, 641-656.
- Bacci, E., Gaggi, C., Lanzillotti, E., Ferrozzi, S., Valli, L., 2000. Geothermal power plants at Mt. Amiata (Tuscany–Italy): mercury and hydrogen sulphide deposition revealed by vegetation. *Chemosphere*, 40, 907-911.
- Baker, A., Roach, G., Ferguson, S., Dawson, D., 2003. The impact of different rosters on employee work and non-work time preferences. *Time Soc*, 12: 315-332.
- Bakir, F., Damluji, S., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, Y., Tikriti, S., Dhahir, I., Clarkson, T., Smith, J., Doherty, A., 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. An interuniversity report. *Science*, vol. 181. Pag: 230-241.
- Barghigiani, C., Ristori, T., 1994. The distribution of mercury in a Mediterranean area.

- En: C.J. Watras, J.W. Huckabee (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and synthesis*, Lewis Publishers, Boca Raton (1994), pp. 41–49.
- Bellander, T., Merler, E., Ceccarelli, F., Boffetta, P., 1998. Historical exposure to inorganic mercury at the smelter works of Abbadia San Salvatore, Italy. *Ann. Occupat. Hyg.*, 42, 81-90.
- Berg, T. Sommar, J. Wängberg, I. Gardfeldt, K. Munthe, J. Schroeder, B. Arctic mercury depletion events at two elevations as observed at the Zeppelin Station and Dirigibile Italia, Ny-Ålesund, spring 2002 .2003. *Journal De Physique*. IV : JP
- Berg T, Sekkesæter S, Steinnes E, Valdal AK, Wibetoe G., 2008. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the Total Environment*, 400(1-3), 10-19.
- 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. *Environment* , 304:43-51.
- Bertram, J., 2009. Effects of cow urine and its constituents on soil microbial populations and nitrous oxide emissions. PhD thesis, Lincoln University, NZ, 244: http://researcharchive.lincoln.ac.nz/dspace/bitstream/10182/1334/3/Bertram_PhD.pdf
- 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), pp. 261-271.
- Betancourt y Molina, A., 1783. Memoria de las Reales Minas de Almadén (Facsimil de 1990). Ediciones Tabapress, Spain, 290 pp.
- Boening, D.W., 2000. Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40, 1335–1351.
- Breder, R., Flucht, R., Ferrara, R., Barghigiani, C., Seritti, A., 1983. Mercury levels in the air of a Mediterranean area. In: Farmer JG, editor. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environ.*, Heidelberg, EP Consultants Ltd, Edinburgh, pp. 151-154.
- Breder, R., Flucht, R., 1984. Mercury levels in the atmosphere of various regions and locations in Italy. *Sci. Tot. Environ*, 40, 231-244.
- Brogi, A., Fabbrini, L., Liotta, D., 2011. Sb–Hg ore deposit distribution controlled by brittle structures: The case of the Selvena mining district (Monte Amiata, Tuscany, Italy). *Ore Geol. Rev.*, 41, 35-48.
- Carr, G.R., Wilmschurst, J.R., Ryall, W.R., 1986. Evaluation of mercury pathfinder techniques: Base metal and uranium deposits. *J. Geochem. Explor.* 26, 1-117.

- Cerrato Mansilla, F. El mercurio en Puertollano. Con la colaboración de la Dotación FEDER para infraestructuras. Proyecto Fin de Carrera. EIMIA. Septiembre de 2002.
- Cipriani, C., Tanelli, G., 1983. Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche. Atti e Memorie Accademia di Scienze e Lettere La Colombaria, 28, 241-283. (En italiano).
- Díez, S., Esbrí, J.M., Tobías, 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.
- Dini, A., Benvenuti, M., Costagliola, P., Lattanzi, P., 2001. Mercury deposits in metamorphic settings: the example of Levigliani and Ripa mines (Apuane Alps, Tuscany, Italy). *Ore Geol. Rev.*, 18, 149–167.
- DIRECTIVA 1999/30/CE DEL CONSEJO de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 163/41.
- Edner, H., Ragnarson, P., Svanberg, S., Wallinder, E., Ferrara, R., Maserti, B.E., Bargagli, R., 1993. Atmospheric mercury mapping in a cinnabar mining area. *Science of the Total Environment*, 133, 1-15.
- Esbrí, J.M., Bernaus, A., Ávila, M., Kocman, D., García-Noguero, E.M., Guerrero, B., Gaona, X., Álvarez, R., Perez-Gonzalez, G., Valiente, M., Higuera, P., Horvat, M., Loreda. 2010. XANES speciation of mercury in three mining districts - almadén, asturias (spain), idria (slovenia). *Journal of Synchrotron Radiation*, 17(2), 179-186.
- Evanko, C.R, Dzombak, D.A., 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh. 61 pp. <http://www.cluin.org/download/toolkit/metals.pdf>
- Fernández-Martínez, R., & Rucandio, M. I. 2003. Study of extraction conditions for the quantitative determination of hg bound to sulfide in soils from almaden (spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(8), 1089-1096.
- Ferrara, R., Petrosino, A., Maserti, B.E., Seritti, A., Barghigiani, C., 1982. The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part 2: Mercury in the atmosphere, aerosol and in rainwater of a northern Tyrrhenian are. *Environ. Technol. Lett.* 3, 449-456.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Breder, R., 1991. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy). *Water Air Soil Pollut*, 56, 219–233.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Andersson, M., Edner, H., Ragnarson, P., 1997. Mercury

- degassing rate from mineralized areas in the Mediterranean Basin. *Water, Air, Soil Pollution* 93, 59-66.
- 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, 3897-3904.
- Ferrara, R., Mazzolai, U.B., Edner, H., Svanberg, S., Wallinder, E., 1998. Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy. *Science of the Total Environment*., 213, 12-23.
- Ferrari, L, Conticelli, S., Burlamacchi, L., Manetti, P., 1996. New geologic and volcanological data on the Mt. Amiata silicic complex. *Acta Vulcanol.*, 8, 41-56.
- Fitzgerald, W.F. y Lamborg, C.H., 2007. Geochemistry of mercury in the environment. En: Holland, H.D. y Turekian, K.K. (Eds.) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1-47.
- Fraile, R., Calvo, A.I., Castro, A., Fernández-González, D., García-Ortega, E. (2006). The behavior of the atmosphere in long-range transport. *Aerobiologia* 22 (1) , pp. 35-45.
- Franqueza Cavanillas, P., 2008. Plan Director del Parque Minero de Almadenejos (Ciudad Real). Proyecto de fin de carrera de la Escuela Universitaria Politécnica de Almadén. Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. [Biblioteca de la Universidad de Castilla-La Mancha].
- Froncini, F., Caliro, S., Cardellini, C., Chiodini, G., Morgantini, N., 2009. Carbon dioxide degassing and thermal energy release in the Monte Amiata volcanic-geothermal area (Italy). *Appl. Geochem.*, 24, 860-875.
- García Gómez, M., Boffetta P., Caballero Klink J. D., Español S., Gómez Quintana J. (2007) Mortalidad por enfermedades cardiovasculares en los mineros de mercurio. *Med Clin (Barc)*. 128(20):766-71.
- Gianelli, G., Puxeddu, M., Batini, F., Bertini, G., Dini, I, Pandeli, E., Nicolich, R., 1988. Geological model of a young volcano-plutonic system: the geothermal region of Monte Amiata (Tuscany, Italy). *Geothermics*, 17, 719-734.
- Gobierno de las Islas Baleares. www.caib.es. (Ultimo acceso 2012).
- Gosar, H., Pirc, S., Bidvoc, M., 1997. Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*. Volume 58, Issue 2-3, April 1997, Pages 125-131
- 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 & Technology*, 38 (2004), pp. 4285-4292

- Gray, J.E., Plumlee, G.S., Morman, S.A., Higuera, P.L., 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 & Technology*, 44, 4782-4788.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Austin, K., Coolbaugh, M., Vette, A., Zhang, H., 2000. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Science of the Total Environment* 259, 61-71.
- Gustin, M.S., Biester, H. y Kim, C.S., 2002. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, 36, 3241–3254.
- Gustin, M.S., 2003. Are mercury emissions from geologic sources significant? *Science of the Total Environment* 304, 153–167.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J. 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Applied Geochemistry* 23 (3) , pp. 482-493.
- Hamdy, M.K. y Noyes, O.R., 1975. Formation of methyl mercury by bacteria. *Applied Microbiology*, 30, 424-432.
- Hernández, A., Jébrak, M., Higuera, P., Oyarzun, R., Morata, D., Munhá, J., 1999. The Almadén mercury mining district. *Mineral. Deposita*, 34: 539-548.
- Higuera, P. ; Crespo, J.L.; Hernández, A., 1997. Historia de la mina de mercurio de La Nueva Concepción. En: Mansilla, L.; Fernández Barba, R.C. (Coord.). *Actas de la primera sesión científica sobre patrimonio minero metalúrgico*. Colección Ciencia y Técnica. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Cuenca: 211-222.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lunar, R., Sierra, J. Parras, J., 1999. The Las Cuevas deposit, Almadén district (Spain): unusual case of deep-seated advanced argillic alteration related to mercury mineralization. *Mineralium Deposita*, 34: 211-214.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D., 2000a. The Almadén mercury metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkalinemagmatism leading to mineralization processes at an intraplate tectonic setting. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 13, 105–119.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D., 2000b. Palaeozoic magmatic-related hydrothermal activity in the Almadén syncline (Spain): a long-lasting Silurian to Devonian process? *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* 109, B199–B202.
- 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, 95-104.

- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Oyarzún, J., & Maturana, H. 2005. Atmospheric mercury data for the coquimbo region, Chile: Influence of mineral deposits and metal recovery practices. *Atmospheric Environment*, 39(39 SPEC. ISS.), 7587-7596.
- 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, 112– 124.
- Higuera, P. y Esbrí, J.M., 2005. Mercury contents in waters from the Valdeazogues Watershed (Almadén, Spain). 9th International Mine Water Congress (IMWA 2005), September 5th to the 7th in Oviedo (Asturias – Spain), <http://www.springerlink.com/content/r7h086u06165lnu6/> (último acceso 10/09/2012)
- Higuera, P., Esbrí, J.M., Oyarzun, R., Lorenzo, S., Llanos, W., Martínez-Coronado, A., López-Berdonces, M.A., García Noguero, E.M., 2010. Mercurio en Almadén: desde su origen hasta su incorporación al medio ambiente. En: Loredó, J. (Ed.), Nuevos retos en la prospección e investigación de los recursos minerales – Libro Homenaje al Prof. Jesús García Iglesias. Departamento de Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo, 273-325
- Higuera, P., Esbrí, J.M., Oyarzun, R., Llanos, W., López-Berdonces, M.A., Martínez-Coronado, A., García Noguero, E.M., 2012. Atmospheric mercury in the Almadén mining district: A drastic reduction in emissions after mining and metallurgical ceased and environmental restoration was implemented. *Environmental research*. En prensa.
- Hylander LD, Meili M., 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Science of the Total Environment*, 304: 13-27.
- Jing, Y.D., He, Z.L., Yang, X.E., 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69, 1662–1669.
- Kim, Ki-H., Mishra, V.K., Hong, S., 2006. The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. *Atmospheric Environment*. 40, 3281-3293
- Kocman, D., Vreča, P., Fajon, V., Horvat, M., 2011. Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environ. Res.*, 111, 1-9.
- Krabbenhoft, D., Schuster, P., 2002. Glacial ice cores reveal a record of natural and anthropogenic atmospheric mercury deposition for the last 270 Years. USGS Fact Sheet FS-051-02.
- Lepeltier, C. 1969. A Simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, 64, 538-550.

- Limpert, E., Stahel, W.A., Abbot, M., 2001. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. *Bio Science* 51, 341–352.
- Lindberg SE, Stratton WJ., 1998. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Envir Sci Tech Lib*: 32: 49-57.
- Lindberg, S.E., Mayers T.P. 2001. Development of an automated micrometeorological method for measuring the emission of mercury vapor from wetland vegetation. *Wetlands Ecology and Management* 9: 333–347.
- Lindqvist, O., Rodhe, H. Atmosphere mercury - a review., 1985. *TELLUS* 37 B (3), 136-159.
- Llanos, W., Higuera, P., Oyarzun, R., Esbrí, J.M., López-Berdonces, M.A., García-Noguero, M.A. y 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, 4901-4905.
- Llanos, W. 2011. Tesis Doctoral. Modelización de las emisiones de mercurio gaseoso a la atmósfera en el Distrito Minero de Almadén (Provincia de Ciudad Real).
- Loppi, S., 2000. Environmental distribution of mercury and other trace elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amiata, Italy). *Chemosphere*, 45, 991-995.
- Loppi, S., Bonini, I., 2001. Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in areas with thermal springs and fumarole activity (Mt. Amiata, central Italy). *Chemosphere*, 41, 1333-1336.
- 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 1861 AD) and surrounding areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 109, 70-77.
- Maruyama, S. 1996. Responses to Minamata disease. En: Mitchell, J.K. (Ed) *The Long Road to Recovery: Community Responses to Industrial Disaster*. United Nations University Press, <http://archive.unu.edu/unupress/unupbooks/uu21le/uu21le05.htm> (último acceso 10/09/2012)
- McIlveen R.: 1998, *Fundamentals of Weather and Climate*, Stanley Thornes: Lancaster.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018. 25 pp, <http://www.epa.gov/tio/tsp/download/issue14.pdf>. (último acceso 10/09/2012)
- Menéndez Navarro, A., 1994. Medical attention for the miners of Almadén in the 18th and 19th century. *Quad. Int. Stor. Med. Sanita* 3, 51-69.

- Minamata Disease, 2012. Minamata Disease Memorial. <http://www.minamatacity.jp/eng/memorial.htm> (último acceso 10/09/2012)
- Minissale, A., Magro, G., Vaselli, O., Verrucchi, C., Perticone, I., 1997. Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas (central Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 79, 223-251.
- Minogue, K. 2011a. New genome helps crack methylmercury code. *Shorelines, Life and Science at the Smithsonian Environmental Research Center*, <http://sercblog.si.edu/?p=1076#more-1076> (último acceso 10/09/2012).
- Minogue, K. 2011b. Better know a trace element: Mercury. *Shorelines, Life and Science at the Smithsonian Environmental Research Center*, <http://sercblog.si.edu/?p=378#more-378> (último acceso 10/09/2012)
- 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.
- Monjallón, A. (1963) *Introduction a la methode statistique*; Vuibert, Paris.
- Monteagudo, J.M., Durán, A., Carmona, M.S., Schwab, R.G., Higuera, P. (2003). Elimination of inorganic mercury from waste waters using crandallite-type compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78 (4), 399-405.
- Morteani, G., Ruggieri, G., Möller, P., Preinfalk, C., 2010. Geothermal mineralized scales in the pipe system of the geothermal Piancastagnaio power plant (Monte Amiata geothermal area): a key to understand the stibnite, cinnabarite and gold mineralization of Tuscany (central Italy). *Miner. Dep.*, 46, 197-210.
- OMS (Organización mundial de la Salud), 2000. *Air Quality Guidelines for Europe*, second ed. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. ISBN 92-890-1358-3.
- Oyarzún, J. y Oyarzun, R. 2011. *Minería Sostenible: Principios y Prácticas*. Ediciones GEMM - Aula2puntonet, 418 pp., http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html (último acceso 10/09/2012)
- Oyarzun, R. 2011. *Introducción a la Geología de Minas*. Ediciones GEMM - Aula2puntonet, 180 pp., http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html (último acceso 10/09/2012)
- Oyarzun, R., Higuera, P. y Lillo, J. 2011. *Minería Ambiental: Una Introducción a los Impactos y su Remediación*. Ediciones GEMM - Aula2puntonet, 337 pp., http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html (último acceso 10/09/2012)

- Patra, M., Sharma, A., 2000. Mercury toxicity in plants. *Botanical Review*, 66, 379– 422.
- Regoli, R., Berni, S. 2001. Finding of crystallized cinnabar alongside the Farma River (Siena Tuscany). *Atti Museo di Storia Naturale Maremmana*, 19, 141–147. (In Italian).
- Rimondi, V., Gray, J.E., Costagliola, P., Vaselli, O., Lattanzi, P., 2012. Concentration, distribution, and translocation of mercury and methylmercury in mine-waste, sediment, soil, water, and fish collected near the Abbadia San Salvatore mercury mine, Monte Amiata district, Italy. *Science of The Total Environment*, 414, 318-327.
- Samal, A., 2007. Basics of variogram analysis. *Pincock Perspectives*, no. 84, Pincock, Allen y Holt, Consultants for Mining and Financial Solutions, 4 pp.
- Saupé, F., 1990. The geology of the Almadén mercury deposit. *Economic Geology*, 85: 482-510.
- Scholtz, M.T., Van Heyst, B.J., Schroeder, W.H., 2003. Modelling of mercury emissions from background soils. *Science of the Total Environment* 304, 185–207.
- Senesi, G.S., Baldassare, G., Senesi, N., Radina, B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 39, 343-377.
- Sestini, F., 1932. Il mare pliocenico della Toscana meridionale. *Mem. Geol. Geogr. G. Dainelli* 2.
- Sholupov, S.E., Ganeyev, A.A., 1995. Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization. *Spectrochimica Acta, Part B*, 50, 1227–1236.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A., 2004 Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.*, 85, 473-485.
- Sigler JM, Mao H, Talbot R., 2009. Gaseous elemental and reactive mercury in Southern New Hampshire. *Atmos Chem Phys*, 9: 1929-1942.
- Sillman, S., Marsik, F., Al-Wali, K.I., Keeler, G.J., Landis, M.S., 2005. Models for the formation and transport of reactive mercury: results for Florida, the Northeastern U.S. and the Atlantic Ocean. *Fifth Air Quality Conference: Mercury, Trace Elements, SO3 and Particulate Matter*, Arlington, VA., September 19-21, <http://www-personal.umich.edu/~sillman/web-publications/SillmanHg-AQV05.pdf> (último acceso 10/09/2012).
- Spaargaren, O. y Nachtergaele, F., 1998. Topsoil characterization for sustainable land management. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Rome. <ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/topsoil.pdf>. (último acceso 10/09/2012).

- Strappa, D., 1977. Storia delle miniere di mercurio del M. Amiata. *Industria Mineraria*, 28, 252-259. (En italiano).
- Tanelli, G., 1983. Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 25, 91–109. (En italiano con abstract en ingles).
- Tassi F., Vaselli O., Cuccoli, F., Buccianti, A., Nisi, B., Lognoli, E., Montegrossi, G., 2009. A geochemical multi-methodological approach in hazard assessment of CO₂-rich gas emissions at Mt. Amiata volcano (Tuscany, central Italy). *Water, Air, Soil Pollution Focus*, vol. 9, p. 117-127.
- The Free Dictionary, 2012. <http://www.thefreedictionary.com/> (último acceso 10/09/2012)
- USEPA, 1997. Mercury study report to congress: volume III fate and transport of mercury in the environment. Office of Air Quality Planning y Standards and Office of Research and Development, Washington. 376 pp.
- USEPA, 2002. Method 1631: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Rap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. EPA 821-R-02-019. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, Office of Water (August).
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2007. Mercury, elemental (CASRN 7439-97-6). Integrated Risk Information System (IRIS). US EPA, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC. Available from: <http://www.epa.gov/iris/subst/0370.htm> (último acceso 17/01/12).
- USGS, 1995. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems U.S. Department of the Interior–U.S. Geological Survey. Fact Sheet FS-216-95.
- Valdés, B., 1980. Asparagus L. In: Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burges, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., Webb, D.A. (Eds.), *Flora Europaea*, vol. 5. Cambridge University Press, pp. 71–73.
- Van Bemmelen J.M. 1888. Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 35, 69–136.
- Vaselli, O., Nisi, B., Tassi, F., Rappuoli, D., Pancioli, V., Ucciero, S., Giannini, L. 2011. CO₂ hazard vs. Touristic Attraction at the Mt. Amiata volcano (Italy). *Acta Vulcanol.*, 23. En prensa.
- Venkatram, A., Isakov, V., Yuan, J., Pankratz, D., 2004. Modeling dispersion at distances of meters from urban sources. *Atmospheric Environment*. 38, 4633-4641.
- WHO 1991.. Mercury—environmental aspects, vol. 86. *Environmental Health Criteria*; 1991 [Geneva].

- Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gardfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G., 2001. Atmospheric mercury distribution in northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 3019-3025.
- Wayne, R.P. (2000). *Chemistry of atmospheres*. Ed. Oxford University Press, 3ª edición.
- Weinberg J (2007). An NGO introduction to mercury pollution. (http://www.ipen.org/ipenweb/documents/book/ipen%20mercury%20booklet_s.pdf.)
- Zhang, G., Liu, C.Q., Wu, P., Yang, Y., 2004. The geochemical characteristics of mine-waste calcines and runoff from the Wanshan mine, Guizhou, China. *Applied Geochemistry*, 19, 1735–1744

ANEXO 1: Tablas

Anexo 1: Tablas

Muestra	UTM X	UTM Y	Hg	Hg aire	As	Cd	Cu	Pb	Sb	Zn	pH	C.E.
Al1	350.553	4.289.690	17.1	29.3	17	38	25	22	-	114	7,99	51,8
Al2	350.828	4.289.684	75.4	18.5	-	49	-	66	-	16	7,96	182
Al3	351.053	4.289.719	56.0	18.8	19	-	4	47	-	52	6,63	100,4
Al4	351.276	4.289.755	21.5	2.5	1	35	-	70	-	25	6,88	106
Al5	351.529	4.289.797	26.6	7.3	16	28	-	17	-	36	5,94	25,3
Al6	350.570	4.289.541	58.9	21.8	9	-	26	22	-	55	7,12	60,7
Al7	350.839	4.289.552	47.6	2.0	6	66	45	62	-	95	8,22	215
Al8	351.069	4.289.559	9.5	16.8	12	24	17	12	3	73	6,78	530
Al9	351.303	4.289.602	45.5	16.8	15	-	-	31	-	54	4,9	117,1
Al10	351.535	4.289.653	44.0	5.5	26	5	4	-	-	36	6,02	47,7
Al11	350.568	4.289.404	63.8	79.8	4	30	30	119	5	80	7,42	103,5
Al12	350.854	4.289.437	63.9	6.5	3	27	22	48	10	79	6,54	73,9
Al13	351.097	4.289.482	116.0	2.3	10	20	23	49	21	136	8,22	320
Al14	351.287	4.289.502	8.0	47.8							7,78	201
Al15	351.560	4.289.495	19.7	11.0	3	8	35	50	3	96	7,98	296
Al16	350.620	4.289.291	45.7	3.3							6,44	224
Al18	351.109	4.289.316	51.3	75.0	20	-	15	11	-	70	8,26	321
Al19	351.306	4.289.319	23.0	44.3	10	23	45	268	-	141	8,41	337
Al20	351.557	4.289.383	51.5	14.0	-	84	30	73	-	132	7,35	184,2
Al21	350.637	4.289.143	13.0	14.5	6	60	21	39	8	79	5,76	51,9
Al22	350.894	4.289.205	146.0	10.5	7	57	9	33	-	76	7,73	873
Al23	351.216	4.289.289	88.2	14.3	3	36	72	346	-	85	7,73	502
Al24	351.571	4.289.288	174.0	17.8	16	-	45	173	-	213	8,43	322
Al25	350.677	4.289.050	15.7	13.5	-	55	49	221	-	156	4,84	36,4
Al26	350.868	4.289.040	10.9	16.0	15	19	18	35	39	74	8,46	319
Al27	350.708	4.288.881	7.1	23.3	7	17	-	35	-	28	7,36	117,7
Al28	350.921	4.288.917	8.5	17.8	12	35	-	30	41	33	5,48	29,4
Al29	351.168	4.288.944	57.9	59.8	16	5	38	86	39	85	8,17	237
Al30	351.414	4.288.939	36.0	74.5	21	4	8	15	-	47	8,61	201
Al31	351.623	4.289.026	19.9	15.8	16	-	-	27	-	48	6,46	116,8
Al32	350.717	4.288.726	12.5	11.0	22	39	-	-	-	30	5,93	27,1
Al33	350.930	4.288.786	4.2	21.0	21	50	2	8	16	42	5,76	113
Al34	351.173	4.288.818	8.2	5.8							3,69	71
Al35	351.412	4.288.831	9.9	12.3	19	-	-	25	24	41	5,69	86,5
Al36	351.618	4.288.840	47.8	3.3	12	-	-	23	13	31	5,85	27,9
Alce1	351.125	4.289.474	13,041.0	144.0	-	25	94	878	73	43	8,06	271
Alce2	351.171	4.289.478	6,450.0	145.8	2	80	52	93	-	165	8,15	162,7
Alce3	351.224	4.289.479	5,500.0	134.3	-	-	32	86	-	66	8,1	214
Alce4	351.273	4.289.486	8,580.0	162.8	9	38	48	57	25	77	7,28	327
Alce5	351.128	4.289.427	15,900.0	181.0	-	-	81	106	-	-	8,63	182,4
Alce6	351.175	4.289.425	598.0	95.8	13	9	48	73	37	99	6,17	243
Alce7	351.229	4.289.437	4,490.0	971.8	3	56	21	74	-	92	7,98	426
Alce8	351.279	4.289.444	9,770.0	92.5	-	29	60	110	-	-	8	318

Anexo 1: Tablas

Alce9	351.134	4.289.379	5,760.0	82.8	13	41	37	126	-	68	8,36	417
Alce10	351.181	4.289.384	2,390.0	36.3	19	20	43	343	-	157	7,92	252
Alce11	351.235	4.289.391	84.3	35.3	23	34	21	32	8	96	7,04	131,5
Alce12	351.285	4.289.398	24.9	40.3	19	-	24	45	-	95	7,4	116,7
Alce13	351.130	4.289.335	1,880.0	36.8	41	50	84	883	10	141	7,66	325
Alce14	351.186	4.289.345	912.0	18.5	-	45	87	1.340	-	154	8,23	219
Alce15	351.240	4.289.349	736.0	8.8	-	50	84	1.683	-	144	7,99	298
Alce16	351.291	4.289.357	221.0	6.8	18	35	9	30	-	71	6,44	211

Tabla 1. Resultados de los análisis realizados a las muestras tomadas en el Cerco de Almadenejos. Hg: ng g⁻¹; Hg aire: ng m⁻³; As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn: µg g⁻¹; C.E.: µS cm⁻².

	X	Y	Hg Raiz (ng m-3)	Hg Tallo (ng m-3)
Palnt1	350.928	4.289.888	718	1.030
Palnt2	351.044	4.289.717	638	1.190
Plant3	351.267	4.289.753	727	339
Plant4	351.119	4.289.424	280.000	140.000
Palnt5	351.168	4.289.424	57.000	19.200
Palnt6	351.221	4.289.435	985	5.390
Plant7	351.220	4.289.441	20.100	115.000
Plant8	351.185	4.289.437	385.000	62.000
Plant9	351.191	4.289.413	144.000	7.250
Plant10	351.159	4.289.420	175.000	15.300
Plant11	351.154	4.289.434	443.000	97.100
Plant12	351.124	4.289.427	298.000	23.900
Plant13	351.279	4.289.444	166.000	30.700

Tabla 2. Concentración de Hg (ng g⁻¹) en las muestras de plantas tomadas en el Cerco de Almadenejos.

	GEM			RGM			PM			Ozono		
	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo
2007 Noviembre	153,40	62,06	765,74	0,1676	0,0074	1,5002	0,1208	0,0359	0,2890	-	-	-
2007 Diciembre	122,66	7,14	981,71	0,0444	0,0008	0,2601	0,1400	0,0143	0,9633	-	-	-
2008 Enero	94,71	5,51	962,96	0,1019	0,0001	0,9194	0,2100	0,0026	0,8382	-	-	-
2008 Febrero	183,73	1,15	1250,78	0,0004	0,0000	0,0051	0,0000	0,0004	0,0102	-	-	-
2008 marzo	67,21	6,54	465,76	0,0434	0,0000	1,3983	0,1469	0,0041	0,8091	-	-	-
2008 abril	435,19	20,96	9828,00	1,5106	0,0168	9,3078	1,4582	0,0014	5,9797	-	-	-
2008 Mayo	122,56	14,01	1256,91	0,1046	0,0036	1,4301	0,1010	0,0029	0,7468	-	-	-
2008 junio	302,91	21,17	4833,66	0,0445	0,0000	0,8278	0,0989	0,0011	1,8746	-	-	-
2008 Julio	156,38	12,53	997,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2008 Agosto	330,23	8,93	4741,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2008 Septiembre	327,75	18,62	1957,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2008 Octubre	239,95	1,61	745,92	0,0515	0,0007	2,2196	0,1200	0,0009	0,9972	-	-	-
2008 Noviembre	175,98	1,41	895,04	0,0135	0,0000	0,0456	0,1833	0,0132	0,8195	-	-	-
2008 Diciembre	150,41	14,62	592,20	0,0228	0,0000	0,8068	0,1878	0,0072	0,9231	-	-	-
2009 Enero	52,01	2,96	344,20	0,0167	0,0005	0,1028	0,0807	0,0039	0,6690	-	-	-
2009 Febrero	229,93	7,09	1751,48	0,0378	0,0016	0,3420	0,7319	0,0240	7,0489	-	-	-
2009 marzo	336,71	6,33	3147,33	0,0621	0,0074	0,4991	0,5669	0,0624	4,5404	-	-	-
2009 abril	201,88	18,04	4983,83	0,8588	0,1373	2,1894	0,5347	0,0276	5,5689	-	-	-
2009 Mayo	343,74	17,87	2648,13	0,4229	0,0000	1,2914	0,6311	0,0282	15,8748	-	-	-
2009 junio	260,85	20,12	2767,08	0,1099	0,0032	0,4637	0,4043	0,0158	8,7228	0,0793	0,0137	0,2833
2009 Julio	168,35	18,47	1063,36	0,0512	0,0038	0,1544	0,4365	0,0307	3,3726	0,0889	0,0032	0,4095
2009 Agosto	172,66	1,28	710,18							0,1016	0,0017	0,5072
2009 Septiembre	236,00	1,02	2152,50	0,1609	0,0107	1,0233	1,2500	0,0240	8,0639	0,0734	0,0008	0,3244
2009 Octubre	206,14	6,06	1138,00	0,0813	0,0057	1,6155	0,4669	0,0088	4,1978	0,0586	0,0009	0,3093
2009 Noviembre	134,91	3,05	9517,19	0,0477	0,0000	5,7997	0,4796	0,0039	4,6711	0,0718	0,0034	0,1959
2009 Diciembre	56,71	0,00	398,37	0,0097	0,0003	0,0288	0,3067	0,0257	1,0168	0,0881	0,0250	0,2370

Tabla 3. Concentraciones medias mensuales de GEM, RGM y TPM, en Las Cuevas, durante el periodo 2007 – 2009.

	GEM			RGM		
	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo
2010 abril	3,47	1,26	7,32	0,0155	0,0006	0,0544
2010 junio	1,51	0,30	6,36	0,0055	0,0001	0,0625
2010 Julio	1,92	0,22	5,67	0,0165	0,0002	0,0673
2010 Septiembre	1,53	0,12	5,44	0,0017	0,0001	0,0705
2010 Octubre	1,64	0,49	5,49	0,0031	0,0002	0,0509
2010 Noviembre	1,38	0,43	5,09	0,0017	0,0001	0,0155
2010 Diciembre	1,32	0,28	4,44	0,0011	0,0002	0,0037
2011 Enero	1,05	0,11	5,43	0,0037	0,0003	0,0289
2011 Febrero	2,60	0,53	5,89	0,0030	0,0001	0,0358
2011 marzo	2,91	0,15	5,73	0,0018	0,0002	0,0057
2011 abril	1,05	0,07	5,69	0,0046	0,0003	0,0254
2011 Mayo	1,13	0,05	5,95	0,0035	0,0002	0,0192
2011 junio	0,69	0,03	4,61	0,0023	0,0007	0,0038

Tabla 4. Valores medios mensuales de los datos tomados en Puertollano con el equipo Tekran desde abril del 2010 hasta junio del 2011.

	GEM		
	Media	Mínimo	Máximo
2011 Noviembre	6,96	1,34	111,31
2011 Diciembre	13,51	1,15	198,13
2012 Enero	14,32	2,09	191,11
2012 Febrero	6,42	1,00	174,43
2012 abril	16,65	3,22	581,91
2012 Mayo	27,37	2,54	443,62
2012 junio	52,93	2,48	683,50
2012 Julio	49,17	1,51	773,35
2012 Agosto	48,95	2,23	285,58
2012 Septiembre	24,93	2,23	284,93

Tabla 5. Valores medios mensuales de los datos tomados en Almadén con el equipo Tekran desde Noviembre del 2011 hasta Septiembre del 2012.

ANEXO 2: Análisis de regresión. Minitab

Barriada 630.

Análisis de regresión: Barriada 630. Contaminantes y parámetros meteorológicos.

* Lluvia_630 tiene todos los valores = 0
 * Lluvia_630 se ha eliminado de la ecuación.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = - 29,0 + 0,00442 \text{ PM10}_630 - 0,244 \text{ SO2}_630 - 0,0268 \text{ NO2}_630 + 0,0083 \text{ NO}_630 + 0,00105 \text{ O3}_630 + 0,069 \text{ BEN}_630 + 0,237 \text{ TOL}_630 - 0,242 \text{ XIL}_630 - 0,00156 \text{ Direc. Viento}_630 - 0,0194 \text{ Vel. Viento}_630 - 0,0513 \text{ Temp}_630 + 0,00368 \text{ Hum. Relal}_630 + 0,0365 \text{ Presion}_630 + 0,000094 \text{ Radiación Solar}_630$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	-28,99	29,43	-0,98	0,329
PM10_630	0,004423	0,003676	1,20	0,234
SO2_630	-0,2439	0,3148	-0,77	0,442
NO2_630	-0,02680	0,02580	-1,04	0,303
NO_630	0,00833	0,09627	0,09	0,931
O3_630	0,001048	0,006297	0,17	0,868
BEN_630	0,0689	0,7386	0,09	0,926
TOL_630	0,2366	0,5010	0,47	0,639
XIL_630	-0,2418	0,3104	-0,78	0,439
Direc. Viento_630	-0,001562	0,001155	-1,35	0,182
Vel. Viento_630	-0,01943	0,08319	-0,23	0,816
Temp_630	-0,05131	0,02851	-1,80	0,077
Hum. Relal_630	0,003677	0,006027	0,61	0,544
Presion_630	0,03651	0,03081	1,18	0,241
Radiación Solar_630	0,0000942	0,0002145	0,44	0,662

S = 0,291365 R-cuad. = 59,8% R-cuad. (ajustado) = 49,7%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	14	7,06235	0,50445	5,94	0,000
Error residual	56	4,75404	0,08489		
Total	70	11,81639			

Fuente	GL	SC sec.
PM10_630	1	0,04395
SO2_630	1	0,19040
NO2_630	1	0,57572
NO_630	1	0,46165
O3_630	1	0,12122
BEN_630	1	0,24829
TOL_630	1	0,22273
XIL_630	1	0,53539
Direc. Viento_630	1	2,29574
Vel. Viento_630	1	1,77482
Temp_630	1	0,41697

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

```
Hum. Relal_630      1  0,02235
Presion_630        1  0,13674
Radiación Solar_630 1  0,01638
```

Observaciones poco comunes

Obs	PM10_630	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
47	24,0	2,7750	2,8414	0,2889	-0,0664	-1,77 X
48	75,0	3,0806	3,0042	0,2494	0,0764	0,51 X
50	12,0	2,6194	2,6018	0,2603	0,0176	0,13 X
60	16,0	1,9412	2,9202	0,1429	-0,9790	-3,86R
71	13,0	2,6084	3,4248	0,1513	-0,8165	-3,28R

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.
X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Análisis de regresión: Barriada 630. Contaminantes.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = 3,60 + 0,00198 \text{ PM10}_630 - 0,267 \text{ SO2}_630 + 0,0493 \text{ NO2}_630 - 0,167 \text{ NO}_630 - 0,00300 \text{ O3}_630 + 1,46 \text{ BEN}_630 + 0,062 \text{ TOL}_630 - 0,730 \text{ XIL}_630$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	3,5957	0,9660	3,72	0,000
PM10_630	0,001976	0,004522	0,44	0,664
SO2_630	-0,2675	0,3641	-0,73	0,465
NO2_630	0,04927	0,02700	1,83	0,073
NO_630	-0,1669	0,1046	-1,60	0,116
O3_630	-0,003000	0,006211	-0,48	0,631
BEN_630	1,4594	0,8387	1,74	0,087
TOL_630	0,0617	0,6265	0,10	0,922
XIL_630	-0,7300	0,3888	-1,88	0,065

S = 0,389728 R-cuad. = 20,3% R-cuad. (ajustado) = 10,0%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	8	2,3994	0,2999	1,97	0,065
Error residual	62	9,4170	0,1519		
Total	70	11,8164			

Fuente	GL	SC sec.
PM10_630	1	0,0440
SO2_630	1	0,1904
NO2_630	1	0,5757
NO_630	1	0,4616
O3_630	1	0,1212
BEN_630	1	0,2483
TOL_630	1	0,2227
XIL_630	1	0,5354

Observaciones poco comunes

Obs	PM10_630	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
20	9,0	3,9611	3,1842	0,0848	0,7769	2,04R
24	14,0	3,4528	3,5525	0,2495	-0,0997	-0,33 X
25	28,0	3,0278	3,4708	0,2429	-0,4430	-1,45 X
47	24,0	2,7750	2,9186	0,3861	-0,1436	-2,71RX
48	75,0	3,0806	2,8036	0,3207	0,2769	1,25 X
49	25,0	2,9306	2,9005	0,2635	0,0300	0,10 X
50	12,0	2,6194	2,9264	0,3275	-0,3070	-1,45 X
60	16,0	1,9412	2,9694	0,0822	-1,0282	-2,70R
71	13,0	2,6084	3,5776	0,1740	-0,9692	-2,78R

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.
 X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

* NOTA * Todos los valores de la columna son idénticos.

Análisis de regresión: Barriada 630. Parámetros meteorológicos.

* Lluvia_630 tiene todos los valores = 0
 * Lluvia_630 se ha eliminado de la ecuación.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = -48,0 - 0,000017 \text{ Direc. Viento}_630 + 0,0321 \text{ Vel. Viento}_630 - 0,0524 \text{ Temp}_630 + 0,00058 \text{ Hum. Relal}_630 + 0,0559 \text{ Presion}_630 + 0,000000 \text{ Radiación Solar}_630$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	-48,04	23,37	-2,06	0,044
Direc. Viento_630	-0,0000169	0,0009061	-0,02	0,985
Vel. Viento_630	0,03211	0,06632	0,48	0,630
Temp_630	-0,05239	0,02338	-2,24	0,029
Hum. Relal_630	0,000577	0,005058	0,11	0,909
Presion_630	0,05589	0,02483	2,25	0,028
Radiación Solar_630	0,0000001	0,0001939	0,00	1,000

S = 0,306488 R-cuad. = 49,1% R-cuad. (ajustado) = 44,4%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	6	5,80457	0,96743	10,30	0,000
Error residual	64	6,01183	0,09393		
Total	70	11,81639			

Fuente	GL	SC sec.
Direc. Viento_630	1	2,07855
Vel. Viento_630	1	1,63571
Temp_630	1	1,58893
Hum. Relal_630	1	0,00589
Presion_630	1	0,49548

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

Radiación Solar_630 1 0,00000

Observaciones poco comunes

Obs	Direc. Viento_630	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
47	44	2,7750	3,4102	0,1361	-0,6352	-2,31R
48	28	3,0806	3,1703	0,1809	-0,0897	-0,36 X
52	260	3,4222	2,7806	0,0803	0,6416	2,17R
60	279	1,9412	2,8796	0,1280	-0,9384	-3,37R
71	155	2,6084	3,4972	0,0923	-0,8888	-3,04R

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Campo de Futbol.

Análisis de regresión: Campo de Futbol. Contaminantes y parámetros meteorológicos.

* Luvia_CF tiene todos los valores = 0
 * Luvia_CF se ha eliminado de la ecuación.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = 30,4 + 0,00537 \text{ PM10_CF} + 0,00782 \text{ SO2_CF} + 0,0531 \text{ NO2_CF} - 0,095 \text{ NO_CF} - 0,0139 \text{ O3_CF} + 0,00137 \text{ O3Q_CF} - 0,0326 \text{ BEN_CF} - 0,0053 \text{ TOL_CF} - 0,0022 \text{ XIL_CF} + 0,000181 \text{ Dir. Viento_CF} - 0,360 \text{ Vel. Viento_CF} + 0,0665 \text{ Temp_CF} + 0,0228 \text{ Hum. Relal_CF} - 0,0305 \text{ Presión_CF} - 0,000516 \text{ Rad. Solar_CF}$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	30,38	24,89	1,22	0,224
PM10_CF	0,005366	0,002718	1,97	0,050
SO2_CF	0,007819	0,004890	1,60	0,112
NO2_CF	0,05309	0,02482	2,14	0,034
NO_CF	-0,0948	0,2574	-0,37	0,713
O3_CF	-0,013873	0,007924	-1,75	0,082
O3Q_CF	0,001373	0,009286	0,15	0,883
BEN_CF	-0,03262	0,04370	-0,75	0,456
TOL_CF	-0,00529	0,03505	-0,15	0,880
XIL_CF	-0,00223	0,04829	-0,05	0,963
Dir. Viento_CF	0,0001813	0,0004937	0,37	0,714
Vel. Viento_CF	-0,35967	0,04596	-7,83	0,000
Temp_CF	0,06649	0,01955	3,40	0,001
Hum. Relal_CF	0,022765	0,005809	3,92	0,000
Presión_CF	-0,03050	0,02663	-1,15	0,254
Rad. Solar_CF	-0,0005162	0,0001293	-3,99	0,000

S = 0,499995 R-cuad. = 74,2% R-cuad. (ajustado) = 72,1%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	15	130,2035	8,6802	34,72	0,000
Error residual	181	45,2490	0,2500		
Total	196	175,4525			

Fuente	GL	SC sec.
PM10_CF	1	1,1577
SO2_CF	1	1,0908
NO2_CF	1	16,3379
NO_CF	1	5,0464
O3_CF	1	55,6218
O3Q_CF	1	0,8983
BEN_CF	1	0,5832
TOL_CF	1	0,0111
XIL_CF	1	0,1300
Dir. Viento_CF	1	0,0654

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

```

Vel. Viento_CF    1  41,9496
Temp_CF           1   0,0343
Hum. Relal_CF    1   2,8523
Presion_CF        1   0,4429
Rad. Solar_CF     1   3,9818
    
```

Observaciones poco comunes

Obs	PM10_CF	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
5	41	4,8194	3,5419	0,1600	1,2775	2,70R
6	41	4,9806	3,8010	0,1161	1,1796	2,43R
7	39	5,0889	3,8799	0,1424	1,2090	2,52R
10	63	4,8611	4,6358	0,3521	0,2253	0,63 X
12	70	1,5806	2,8119	0,2799	-1,2313	-2,97RX
13	69	2,0889	2,7638	0,2827	-0,6750	-1,64 X
35	55	2,0694	3,8590	0,1273	-1,7895	-3,70R
120	19	1,9639	3,0102	0,1401	-1,0463	-2,18R
121	22	2,3456	3,3969	0,1992	-1,0514	-2,29R
130	29	3,9500	2,8222	0,1252	1,1278	2,33R
152	49	2,3500	3,5283	0,1349	-1,1783	-2,45R
153	36	1,4306	2,6844	0,1341	-1,2539	-2,60R
175	27	4,6083	4,5101	0,2489	0,0983	0,23 X
178	47	1,9667	3,0157	0,4018	-1,0491	-3,52RX
194	40	3,9583	4,5644	0,2553	-0,6061	-1,41 X
195	54	3,0639	4,1077	0,3440	-1,0438	-2,88RX
196	58	3,5306	3,1437	0,3573	0,3869	1,11 X
197	114	3,1579	2,2405	0,3783	0,9174	2,81RX

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.
X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Análisis de regresión: Campo de Futbol. Contaminantes.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = 6,08 + 0,00271 \text{ PM10_CF} + 0,00199 \text{ SO2_CF} + 0,130 \text{ NO2_CF} - 0,743 \text{ NO_CF} - 0,0123 \text{ O3_CF} - 0,0139 \text{ O3Q_CF} + 0,0656 \text{ BEN_CF} - 0,0077 \text{ TOL_CF} - 0,0346 \text{ XIL_CF}$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	6,0847	0,7764	7,84	0,000
PM10_CF	0,002715	0,003507	0,77	0,440
SO2_CF	0,001995	0,006671	0,30	0,765
NO2_CF	0,12997	0,03151	4,12	0,000
NO_CF	-0,7426	0,3358	-2,21	0,028
O3_CF	-0,012272	0,008147	-1,51	0,134
O3Q_CF	-0,013950	0,009072	-1,54	0,126
BEN_CF	0,06557	0,06048	1,08	0,280
TOL_CF	-0,00769	0,04841	-0,16	0,874
XIL_CF	-0,03463	0,06830	-0,51	0,613

S = 0,711162 R-cuad. = 46,1% R-cuad. (ajustado) = 43,5%

Análisis de varianza

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	9	80,8771	8,9863	17,77	0,000
Error residual	187	94,5754	0,5058		
Total	196	175,4525			

Fuente	GL	SC sec.
PM10_CF	1	1,1577
SO2_CF	1	1,0908
NO2_CF	1	16,3379
NO_CF	1	5,0464
O3_CF	1	55,6218
O3Q_CF	1	0,8983
BEN_CF	1	0,5832
TOL_CF	1	0,0111
XIL_CF	1	0,1300

Observaciones poco comunes

Obs	PM10_CF	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
6	41	4,9806	3,4974	0,1224	1,4831	2,12R
10	63	4,8611	4,1962	0,4915	0,6649	1,29 X
12	70	1,5806	2,8548	0,3970	-1,2742	-2,16RX
13	69	2,0889	3,0840	0,3921	-0,9951	-1,68 X
27	40	3,7778	2,3118	0,1464	1,4660	2,11R
35	55	2,0694	3,6284	0,1565	-1,5590	-2,25R
131	48	3,5611	3,6841	0,3199	-0,1230	-0,19 X
175	27	4,6083	4,4321	0,3167	0,1762	0,28 X
177	49	2,7000	3,6090	0,2937	-0,9090	-1,40 X
178	47	1,9667	3,5700	0,5624	-1,6033	-3,68RX
194	40	3,9583	5,2517	0,3174	-1,2934	-2,03RX
195	54	3,0639	4,3554	0,4825	-1,2915	-2,47RX
196	58	3,5306	2,6757	0,5008	0,8549	1,69 X
197	114	3,1579	1,9883	0,5266	1,1696	2,45RX

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Análisis de regresión: Campo de Fútbol. Parámetros meteorológicos.

* Luvia_CF tiene todos los valores = 0

* Luvia_CF se ha eliminado de la ecuación.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = 53,4 - 0,000589 \text{ Dir. Viento_CF} - 0,418 \text{ Vel. Viento_CF} + 0,0220 \text{ Temp_CF} + 0,0237 \text{ Hum. Relal_CF} - 0,0547 \text{ Presion_CF} - 0,000341 \text{ Rad. Solar_CF}$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	53,39	19,05	2,80	0,006
Dir. Viento_CF	-0,0005894	0,0005067	-1,16	0,246
Vel. Viento_CF	-0,41776	0,04871	-8,58	0,000
Temp_CF	0,02199	0,01937	1,14	0,258
Hum. Relal_CF	0,023712	0,005972	3,97	0,000
Presion_CF	-0,05466	0,02054	-2,66	0,008

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

Rad. Solar_CF -0,0003405 0,0001372 -2,48 0,014

S = 0,557101 R-cuad. = 66,4% R-cuad. (ajustado) = 65,3%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	6	116,484	19,414	62,55	0,000
Error residual	190	58,969	0,310		
Total	196	175,452			

Fuente	GL	SC sec.
Dir. Viento_CF	1	5,368
Vel. Viento_CF	1	100,485
Temp_CF	1	3,383
Hum. Relal_CF	1	2,497
Presion_CF	1	2,838
Rad. Solar_CF	1	1,912

Observaciones poco comunes

Obs	Dir. Viento_CF	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
5	277	4,8194	3,4153	0,0849	1,4041	2,55R
6	310	4,9806	3,5424	0,0963	1,4382	2,62R
7	294	5,0889	3,3307	0,0896	1,7582	3,20R
8	286	5,0139	3,5718	0,0956	1,4421	2,63R
9	308	5,0444	3,6347	0,1046	1,4098	2,58R
10	273	4,8611	3,6283	0,1008	1,2328	2,25R
11	189	4,6194	3,5054	0,0929	1,1141	2,03R
12	148	1,5806	3,0401	0,0895	-1,4596	-2,65R
30	44	2,3972	2,0565	0,1890	0,3407	0,65 X
35	242	2,0694	3,5154	0,0987	-1,4459	-2,64R
144	226	2,2028	2,5313	0,1937	-0,3285	-0,63 X
152	185	2,3500	3,9066	0,1324	-1,5566	-2,88R
153	256	1,4306	2,9678	0,1342	-1,5373	-2,84R

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Calle Ancha.

Análisis de regresión: Calle Ancha. Contaminantes.

La ecuación de regresión es

$$\text{Hg} = 2,81 - 0,0160 \text{ SO2_CA} + 0,0472 \text{ NO2_CA} - 0,297 \text{ NO_CA} - 0,00354 \text{ O3_CA} + 0,145 \text{ BEN_CA} - 0,0189 \text{ TOL_CA} + 0,0648 \text{ XIL_CA}$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	2,8107	0,2246	12,51	0,000
SO2_CA	-0,015977	0,006006	-2,66	0,008
NO2_CA	0,047169	0,006404	7,37	0,000
NO_CA	-0,29655	0,04719	-6,28	0,000
O3_CA	-0,003543	0,002016	-1,76	0,080
BEN_CA	0,1450	0,1135	1,28	0,203
TOL_CA	-0,01890	0,01090	-1,73	0,084
XIL_CA	0,06478	0,05518	1,17	0,242

S = 0,679907 R-cuad. = 29,6% R-cuad. (ajustado) = 27,3%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	7	41,7877	5,9697	12,91	0,000
Error residual	215	99,3888	0,4623		
Total	222	141,1765			

Fuente	GL	SC	sec.
SO2_CA	1	6,0200	
NO2_CA	1	15,1685	
NO_CA	1	17,1107	
O3_CA	1	1,3870	
BEN_CA	1	0,6479	
TOL_CA	1	0,8166	
XIL_CA	1	0,6371	

Observaciones poco comunes

Obs	SO2_CA	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	46,0	4,5695	2,7123	0,3376	1,8572	3,15RX
2	15,0	3,4972	2,0528	0,3100	1,4444	2,39RX
10	21,0	1,9444	1,9169	0,6196	0,0276	0,10 X
25	3,0	2,3000	1,6621	0,3146	0,6379	1,06 X
39	8,0	3,6361	2,1610	0,0831	1,4751	2,19R
42	2,0	4,4611	2,6973	0,0810	1,7638	2,61R
43	2,0	4,9139	2,7631	0,0845	2,1508	3,19R
44	2,0	4,2389	2,8583	0,0813	1,3806	2,05R
48	2,0	2,2611	2,1939	0,2428	0,0672	0,11 X
49	2,0	1,7111	1,9862	0,2488	-0,2751	-0,43 X
51	3,0	1,1528	2,7696	0,0959	-1,6168	-2,40R
94	3,0	3,9598	2,5156	0,0776	1,4442	2,14R

Anexo 2: Análisis de regresión. Minitab

140	12,0	3,8551	2,0049	0,0726	1,8502	2,74R
145	2,0	3,0167	3,1374	0,6027	-0,1207	-0,38 X

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

Instituto.

Análisis de regresión: Instituto. Contaminantes.

La ecuación de regresión es

$$Hg = 3,21 + 0,0268 PM2,5_HI - 0,0428 SO2_HI + 0,0999 NO2_HI - 0,149 NO_HI - 0,0138 O3_HI$$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	3,2060	0,5134	6,24	0,000
PM2,5_HI	0,026849	0,008921	3,01	0,003
SO2_HI	-0,04278	0,01134	-3,77	0,000
NO2_HI	0,09989	0,01492	6,70	0,000
NO_HI	-0,14873	0,03653	-4,07	0,000
O3_HI	-0,013812	0,005422	-2,55	0,012

S = 0,926491 R-cuad. = 59,3% R-cuad. (ajustado) = 57,8%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	5	172,452	34,490	40,18	0,000
Error residual	138	118,457	0,858		
Total	143	290,910			

Fuente	GL	SC sec.
PM2,5_HI	1	59,960
SO2_HI	1	2,069
NO2_HI	1	92,664
NO_HI	1	12,189
O3_HI	1	5,570

Observaciones poco comunes

Obs	PM2,5_HI	Hg	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	22,0	5,4828	3,5627	0,1450	1,9200	2,10R
2	29,0	8,8250	4,6779	0,1854	4,1471	4,57R
3	28,0	8,9667	4,8317	0,1540	4,1350	4,53R
4	35,0	8,1250	5,1259	0,1824	2,9991	3,30R
6	24,0	6,2083	4,2168	0,1365	1,9915	2,17R
7	24,0	6,4833	4,2375	0,1199	2,2458	2,44R
8	24,0	6,2917	4,4078	0,1214	1,8839	2,05R
11	19,0	6,5933	4,5715	0,1057	2,0218	2,20R
22	52,0	5,0222	4,9133	0,5180	0,1089	0,14 X
23	69,0	4,1389	5,5123	0,3875	-1,3734	-1,63 X
24	33,0	4,0111	4,2299	0,4815	-0,2188	-0,28 X
25	68,0	3,8083	4,4725	0,4490	-0,6642	-0,82 X
35	36,0	4,3269	6,2630	0,2154	-1,9361	-2,15R
68	14,0	3,3636	3,6485	0,4785	-0,2849	-0,36 X
143	12,0	3,5944	3,1155	0,4828	0,4789	0,61 X

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

ANEXO 3: Artículos

Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861 AD) and surrounding áreas.



Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861 AD) and surrounding areas

A. Martínez-Coronado^{a,b}, R. Oyarzun^a, J.M. Esbrí^b, W. Llanos^{a,b}, P. Higuera^{b,*}

^a Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2009

Accepted 21 April 2010

Available online 29 April 2010

Keywords:

Almadenejos

Spain

Mercury

Soils

Atmosphere

Asparagus acutifolius

ABSTRACT

The Cerco de Almadenejos (CDA) is an old metallurgical site located in the province of Ciudad Real (Spain) that operated between 1794 and 1861. The metallurgical precinct was built for the roasting of the Almadén and Almadenejos cinnabar ore to extract Hg metal. A previous pilot geochemical study of soils at the CDA had already shown extremely high concentrations of Hg. To analyze the extent and intensity of contamination, we planned and executed a geochemical survey to cover the CDA and the surrounding areas. The survey covered soils, air, and plants. The planning involved the design of two sampling grids in order to obtain a comprehensive picture of potential environmental hazards in the area: 1) a detailed sampling grid centred on the metallurgical precinct ($n=16$ samples; area = 3.6×10^4 m²); and 2) a less detailed sampling grid planned to determine the extension of contamination beyond the metallurgical site ($n=35$ samples; area = 1.2×10^6 m²). After variogram modelization of geochemical data, the kriging plots showed that contamination, even if centred at the precinct, extends beyond the site, with Hg concentrations of up to 2200 times those of uncontaminated soils (world baseline). The detailed study of the soils from the precinct shows an extremely high mean concentration of 4220 $\mu\text{g Hg g}^{-1}$ (4.2×10^5 times baseline concentration). In turn, these highly polluted soils induce strong emissions of Hg_(g), with concentrations of up to 970 ng Hg m⁻³. The study of the edible wild asparagus *Asparagus acutifolius* shows extremely high concentrations of mercury in roots (0.6–443 $\mu\text{g g}^{-1}$) and stems (0.3–140 $\mu\text{g g}^{-1}$). The data indicate that the study area constitute a hot spot of contamination and is a potential health/environmental hazard for the inhabitants of Almadenejos, livestock, and wild life, that requires immediate action via remediation procedures.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Almadén mercury mining district (Spain) (Fig. 1) comprises a number of now inactive (and some abandoned) mines as well as other areas acting as sources of mercury pollution, such as decommissioned metallurgical sites. Almadenejos is a small village (490 inhabitants in 2008) located some 12 km to the ESE of Almadén, and in its vicinity there are three mercury mines (Fig. 1): 1) La Vieja Concepción (active from 1699 to 1800, located just beneath the village); 2) La Nueva Concepción (active from 1795 to 1861, located some 750 m to the WSW); and 3) El Entredicho (active from 1981 to 1997, located 3 km to the ESE). Besides, Almadenejos is also the site of a historical metallurgical precinct, the so-called Cerco de Almadenejos (CDA) (Fig. 1, 2A). The CDA is located immediately to the north of the village,

has an area of $\sim 36,000$ m² and is completely surrounded by a deteriorated stone wall. The metallurgical operation was active from 1794 to 1861. It is not clear whether this inner wall was built to prevent robbery of mercury metal or to impede prisoners from escaping: forced labour operations were common in the old days. In fact, the Spanish word *cerco* means siege, blockade, only that in this case, the blockade was not enforced by an army but by a stone wall. Besides, the whole village and the local northern pastures are surrounded by a second wall (Fig. 1). The metallurgical precinct originally had six red-brick furnaces for cinnabar roasting (Fig. 2B), which are currently in ruinous conditions (Fig. 2C). At present the precinct is used by the locals to raise pigs and other livestock (Fig. 2D). From the viewpoint of Hg pollution, the CDA can be regarded as one of the most contaminated sites in the whole Almadén district (Higuera et al., 2003, 2005; Gray et al., 2005). However, although pilot sampling had been done at the CDA (Higuera et al., 2003), the area lacked a comprehensive geochemical survey. Thus, in November 2008 we carried out a detailed survey of the area including soils, plants, and air. The results from this study follow.

* Corresponding author. Tel.: +34 926441898; fax: +34 926430453.
E-mail address: pablo.higuera@uclm.es (P. Higuera).

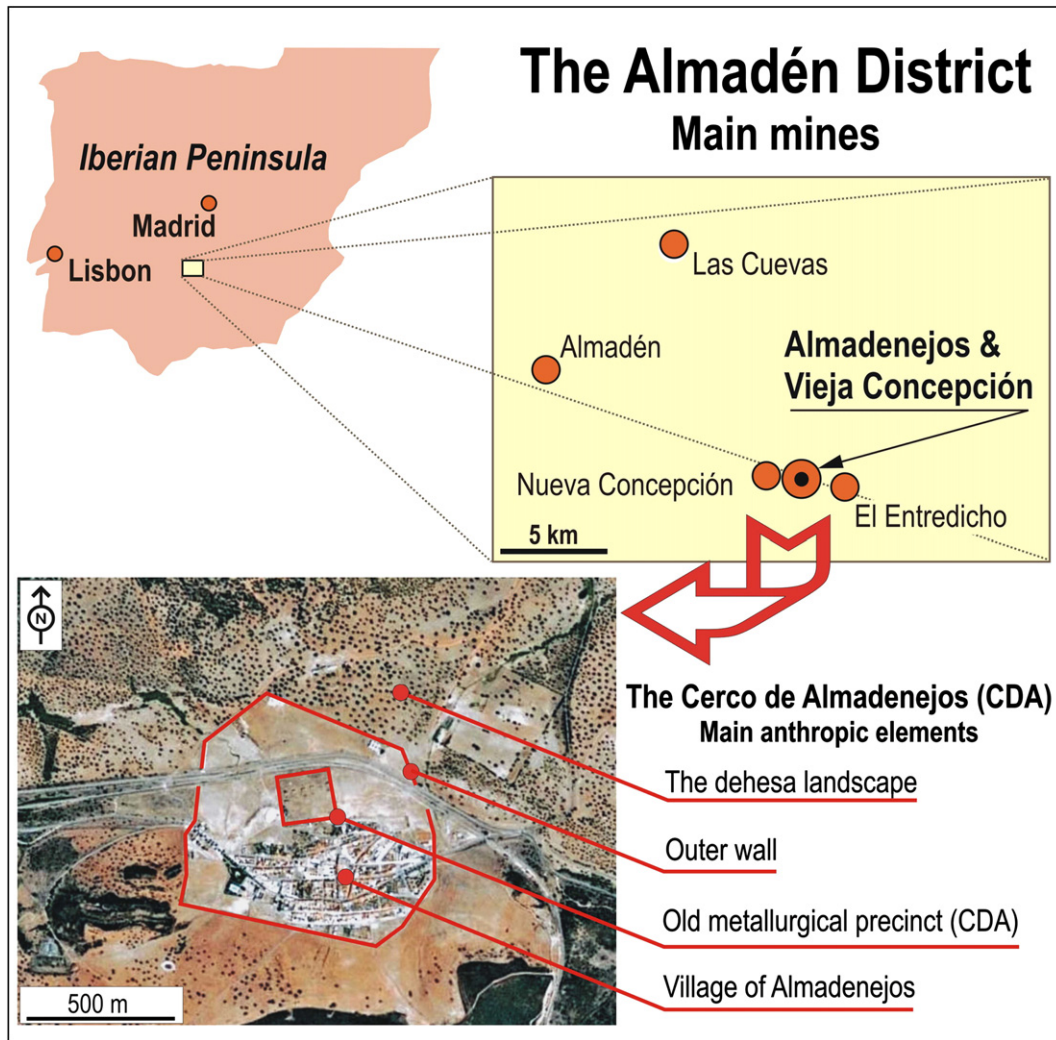


Fig. 1. Location of the Almadén district, Almadenejos, and environmental features.

2. A brief introduction to the Almadén district: environmental and geologic setting

The Almadén district (Fig. 1) is located within the so-called Meseta Sur (Spanish southern mesa), which has a continental Mediterranean climate with contrasted seasonal variations in mean temperatures: 6–8 °C (winter) and 26–28 °C (summer). The rain concentrates in late autumn and early spring, with an annual total of 500–700 mm. The district is located within a region morphologically characterized by WNW trending valleys and sierras, within a landscape ranging in altitude between 200 and 1000 masl. The soils of the district are mainly entisols, with localized development of anthrosols derived from centuries of mining and metallurgical operations. The natural potential vegetation of the Almadén district (Molina et al., 2006) corresponds to *Quercus rotundifolia* forest. The understory includes Mediterranean shrubs such as: *Pistacia lentiscus*, *Asparagus acutifolius* (here studied), *Cistus ladanifer*, *Cistus monspeliensis*, among others (Molina et al., 2006). The whole system constitutes the so-called *dehesa*, the typical man-modified landscape from central Spain (Figs. 1, 2A), in which the initial evergreen oak forest (e.g. *Q. rotundifolia* or *Quercus suber*) is reduced to isolated groups of trees in a landscape dominated by perennial grasses of *Poa bulbosa*.

From the geologic viewpoint, the Almadén district (Higuera et al., 2000a,b) is located in the southern sector of the so-called Central Iberian Zone of the Iberian massif, in one of the characteristic Hercynian

geologic structures: the Almadén syncline. The stratigraphic succession includes sedimentary rocks with volcanic interbeddings, which can account for most of the stratigraphic record. The magmatic rocks are very common in the Silurian and Lower Devonian sequence, forming the so-called Volcano Sedimentary Group. There are two types of rocks particularly relevant to mercury mineralization in the district: quartzites from different stratigraphic levels (e.g., the Criadero Quartzite, the Las Cuevas Quartzite), which usually host the ore, and the so-called *frailesca* rocks: explosion volcanic breccias spatially related to the mercury deposits. The district includes the huge Almadén mine (underground), with original reserves of 7.5 Million flasks (commercial unit for Hg sale: 34.5 kg of the metal), whereas the second in importance, El Entredicho (open pit), is far away from this figure, with 350,000 flasks as original reserves. Other deposits in the district include those of Las Cuevas, Burcio-Tres Hermanas, Corchuelo, Guadalperal, Nueva Concepción, Vieja Concepción, and Pilar de la Legua. These deposits have in common a simple mineralogy dominated by cinnabar (HgS) and minor pyrite (FeS₂). The Almadén district can be regarded as the largest known geochemical anomaly of mercury on Earth, having produced one third of the total world production of the element (Higuera et al., 2003, 2005). Almadén, the main mine of the district was active from Roman time to 2002, with almost no interruptions, except by those caused by mining disasters (floods and fires), or by external factors such as wars. Having said all this, it is easy to understand the pervasive character of mercury pollution in the district, either because of natural (geologic) or anthropic

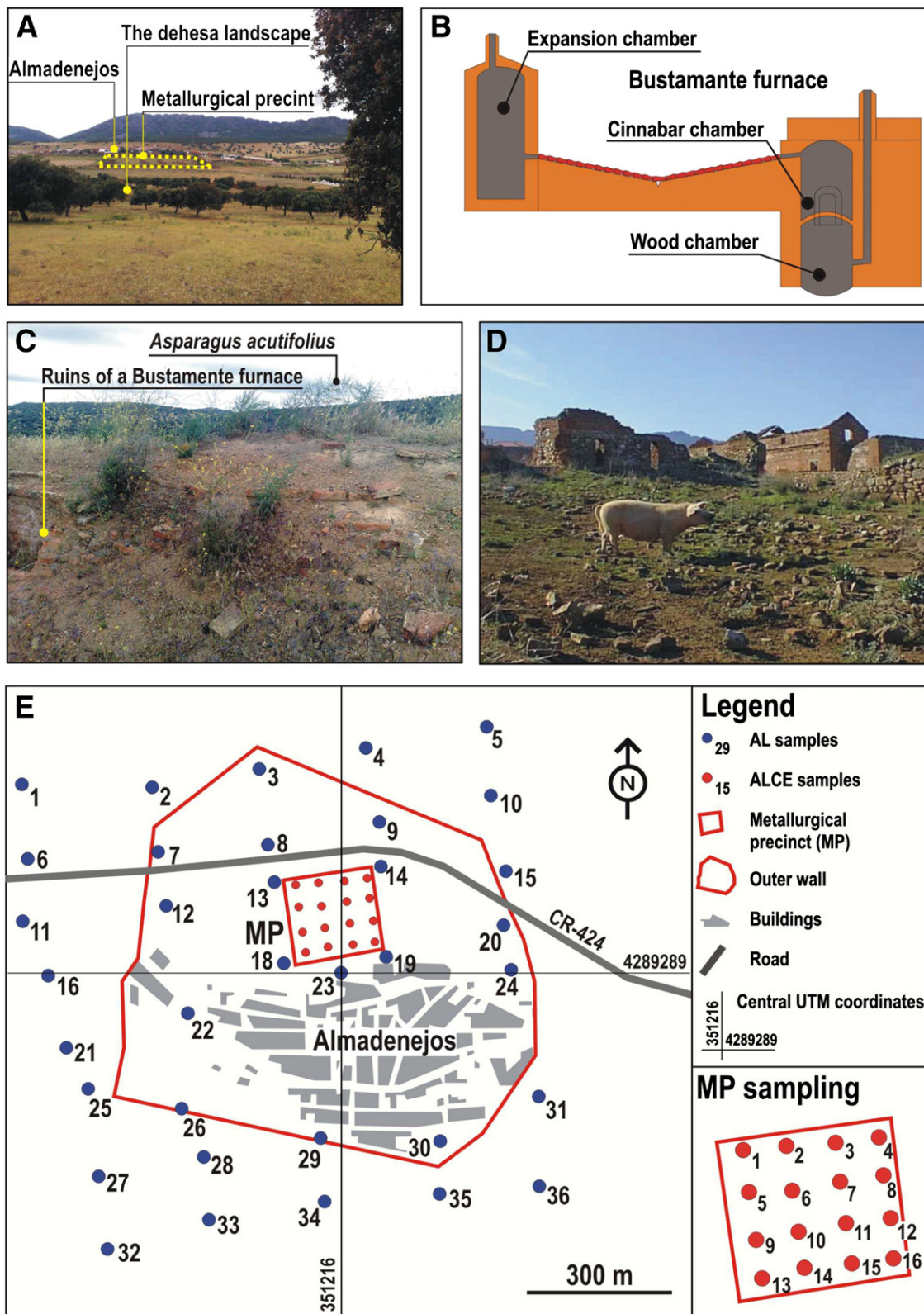


Fig. 2. Almadenejos. A: the Cerco de Almadenejos (looking south). B: schematics of a Bustamante furnace. C: ruinous state of Bustamante furnaces and edible vegetation growing on top of them. D: livestock within the Cerco de Almadenejos. E: the AL and ALCE sampling grids. MP: metallurgical precinct.

(mining and metallurgy) causes (Higuera et al., 2005). The mercury distribution in soils of the district reveals the existence of high to extremely high mercury concentrations (up to $8889 \mu\text{g g}^{-1}$) (Higuera et al., 2003), whereas concentrations in stream sediments and waters reach exceptional values of up to $16,000 \mu\text{g g}^{-1}$ and $11,200 \text{ ng l}^{-1}$

respectively (Higuera et al., 2005). Besides, high concentrations of methylmercury have been detected in calcines from the Almadén metallurgical plant and the CDA old metallurgical installations (up to 3100 ng g^{-1}), sediments ($0.32\text{--}82 \text{ ng g}^{-1}$), and waters ($0.040\text{--}30 \text{ ng l}^{-1}$) (Gray et al., 2004).

3. Materials and methods

3.1. Sampling

Different from a typical environmental study spatially focused on a highly polluted industrial site, we chose a comprehensive approach, aiming to cover not only the highly contaminated sector (old metallurgical precinct) but also the surrounding areas. Thus two sampling grids for soil and air were planned (Fig. 2E): one inside the walled metallurgical precinct (ALCE samples; $n = 16$; area = $3.6 \times 10^4 \text{ m}^2$), and a second one (AL samples; $n = 35$; area = $1.2 \times 10^6 \text{ m}^2$) extending beyond the precinct. Given that our field study had to cover both urbanized areas and agricultural/livestock raising lands, the sampling was based on common sense and two basic principles (Conklin, 2004): 1) when sampling, local rules apply; and 2) general sampling principles will need to be adapted for each field and sampling situation. Thus, based on field operating restrictions, each sampling station was spatially readjusted if necessary to new coordinates (as near as possible to the planned sampling sites) and GPS marked. We additionally collected 13 samples of the wild asparagus *A. acutifolius*; 10 samples were taken inside the walled metallurgical precinct and 3 in the surrounding areas. Special consideration was given to the criteria used for the selection of soil horizons. Given that the topsoil is the most important part of the soil profile for degradation control (Spaargaren and Nachtergaele, 1998), we concentrated our efforts on this superior horizon (5 to 30 cm in this sampling). We previously tried and improved this sampling procedure in another highly polluted mining and metallurgical site: the Rodalquilar mining district in SE Spain (Oyarzun et al., 2009). The soil samples (~1.5 kg) were stored in plastic bags, and sieved at the Almadén School of Mines (ASM) laboratory.

3.2. Analytical techniques and instrumentation for Hg

We used the portable LUMEX RA-915+ analyzer for mercury determination. This is a highly versatile instrument, based on Zeeman atomic absorption spectrometry, with high frequency modulation of light polarization (ZAAS-HFM) (Sholupov and Ganeyev, 1995). Application of the Zeeman background correction and a multipath analytical cell provide high selectivity and sensitivity of measurements. Addition of the RP-91C (pyrolysis) attachments allows Hg measurements in solid samples. This attachment was used for the analyses of soils and dried plants at the Almadén School of Mines (ASM) laboratories. Mercury in the samples is converted from a bound state to the atomic state by thermal decomposition in a two-section atomizer. As a first step the sample is vaporized and the mercury compounds are partly decomposed. This is followed by heating to 800 °C, when the mercury compounds become fully decomposed, whereas organic compounds and carbon particles are catalytically transformed to carbon dioxide and water. The analysis takes 1–2 min. The detection limits for total Hg are $0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ (soils) and $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ (plants). The detection of Hg by direct atomic absorption is complicated in samples with a complex matrix (e.g., plants and soils) because of the presence of organic compounds. However, the use of the background correction in the Zeeman atomic absorption mercury spectrometer RA-915+ overcomes the problem. In order to check the validity of the procedure, we have run analytical tests (Standard Addition Method, using the NIST 2710, NIST 2711, and BCR 146R standards; see below) on single (leaves) and composite (leaves plus a known amount of a standard) samples (e.g., Molina et al., 2006). Quality control at the ASM laboratory is accomplished by analyzing replicate samples to check precision, whereas accuracy was obtained by using certified standards: (SRM) NIST 2710, (SRM) NIST 2711, and BCR 146R. An aliquot of each soil sample was kept at the ASM for the determination of pH following the International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) standard procedures (Van Reeuwijk, 2002). Regarding atmospheric mercury, the LUMEX RA-915

allows determination of Hg in air directly with an ultra low detection limit in real time. The dynamic range covers 4 orders of magnitude ($2\text{--}20,000 \text{ ng m}^{-3}$). The real time measurements are made with visualization of the process on a digital display (Sholupov and Ganeyev, 1995). The whole process was completed in the field with geographic location of single data using a GPS. Specific meteorological parameters (temperature, wind speed, and solar radiation) were obtained from a DAVIS Vantage Pro2™ field station, located at UTM coordinates 4289428 N and 348345E. Measurements for $\text{Hg}_{(g)}$ were done at ~1.5 m above the ground.

3.3. Analytical procedures for Cu, Pb, and Zn

Apart from mercury we checked other heavy metal contents of soils (Cu, Pb, and Zn) using an OXFORD X-MET 3000TX a lightweight XRF analyzer for metals. Our instrument is presently certified by OXFORD Instruments to analyze heavy metals in soils following the USEPA method 6200. The dynamic range for the studied metals is (data in $\mu\text{g g}^{-1}$): Cu = 0–3584, Pb = 0–2342, and Zn = 4–6791. The OXFORD X-MET is a fully portable instrument and can be operated in the hand-held mode at a sampling site with a good overall performance (United States Environmental Protection Agency; USEPA, 2006), allowing metal identification and quantitative measurement of concentration. Modern field-portable X-ray fluorescence element analyzers enable researchers to determine metal concentrations both rapidly and easily, which provides an ideal approach for the assessment of metal-contaminated soil (Kalnicky and Singhvi 2001; Carr et al., 2008). In this regard, despite the Hg focused character of this work (after all Almadén is a single-metal district), the study of other elements such as Cu, Pb and Zn proved to be extremely useful, because as shown below (see Results and discussion), the ultimate fate of Hg in the soil matrix is also controlled by the presence of other metals that compete for sorption sites.

3.4. Statistical analysis of data

In order to study metal spatial distribution from a geostatistical point of view, we did variogram modelization and used the best fit model to do point linear kriging with Surfer 8® (Golden Software Inc.). The variogram model mathematically specifies the spatial variability of the data set and the resulting grid file. The interpolation weights are direct functions of the variogram model. Kriging with Surfer 8 is a flexible gridding method that can be custom-fit to a data set by specifying the selected variogram model. Thus, the kriging gridding method uses the variogram model to estimate the Z values (in this case metal concentration and pH at any given point) throughout the sampled area. For a detailed description of the method see Bresnahan and Dickenson (2009). Basic statistics were performed with Statgraph plus.

4. Results and discussion

4.1. Main results for Hg in soils

The results for Hg in soils, plants and air are shown in Table 1. The TRA local (Almadén) baseline data were obtained during the course of a previous survey of soils and plants throughout the Almadén district and beyond (Molina et al., 2006). The TRA sampling area was chosen because it is distant from either natural sources of Hg (mineral deposits) or mining–metallurgical sites. However, as shown in Table 1 these Hg concentrations are up to 2200 times those of uncontaminated soils (global baseline; Senesi et al., 1999) (Table 1). This reveals the true nature of the Almadén district, which as a whole represent what might be termed as the largest Hg anomaly on Earth. Given that the district has been subjected to almost continuous mining since Roman time, it is more than understandable that a combination of

Table 1
Concentrations of Hg for Almadenejos, Almadén district, and baselines.

	Hg soils ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg air (ng m^{-3})	Reference
<i>Almadenejos</i>			
Metallurgical precinct (MP)			
<i>n</i> = 16			
Mean	4220	137	
Maximum	15,900	972	
Minimum	25	7	
Standard deviation	4926	230	
Surrounding areas (SA)			
<i>n</i> = 35			
Mean	43	21	
Maximum	174	80	
Minimum	4	2	
Standard deviation	40	21	
Total (MP and SA)	1296 (4–15,900)	58 (2–972)	
<i>Almadén district</i>			
El Entredicho mine (March)		28 (2–605)	Higuera et al. (2005)
El Entredicho mine (June)		291 (2–3,111)	Higuera et al. (2005)
<i>Baselines</i>			
TRA Almadén baseline data	20–22		Molina et al. (2006)
Uncontaminated soil Mediterranean basin	0.01–0.03	2–3	Senesi et al. (1999) Wängberg et al. (2001)

natural and anthropic factors have resulted in high to extremely high Hg concentrations in soils, air, plants, and even animals (Higuera et al., 2005). In this regard, the Cerco de Almadenejos (CDA) has all the prerequisites to be regarded as ‘the anomaly among the Almadén anomalies’: 1) the CDA is near or even above Hg mines (Vieja Concepción); and 2) the CDA was the site of primitive metallurgical procedures, at a time when concepts such as *safety* were beyond the historical technical lexicon. Pilot sampling at the CDA (Higuera et al., 2003; Gray et al., 2004) had already shown that the old furnaces had left behind a legacy of contamination. What was unknown at the time

was the extent and overall magnitude of such contamination. In this regard, our sampling allowed a much better definition of mercury distribution at the CDA and surrounding areas. Given the extreme range of variation in Hg concentrations (Table 1) we decided to test the type of statistical distribution to avoid ulterior distortions. The Gaussian or normal distribution is assumed to describe the random variation that occurs in a data set. However, many distributions show important skewness, which disappears if we deal with the logarithm of the values ($\log x$). If this is the case, we say that $\log x$ has a normal distribution, or simpler, that the distribution is log-normal (e.g., Limpert et al. 2001). The results for Hg (soils) indicate that the distribution is log-normal, of the bimodal type, with well defined background and anomalous populations (Fig. 3).

4.2. Some clues for the understanding of the dispersion of Hg in soils and air

The kriging plots for Hg show a remarkable anomaly centred at the CDA, which nonetheless extends beyond the precinct (Fig. 4A,B). After variogram modelization and point linear kriging we observed a strong WNW–ESE anisotropy component, which in principle does not match any remarkable physiographic feature of the area. However, if the old road (the current CR-424 linking Almadén and Ciudad Real) and the area defined by the outer wall are taken into account (Figs. 1, 2E), a clearer picture may unfold. As shown by Higuera et al. (2003), the anthrosoils from the CDA may even contain fragments of the ancient pottery used recover mercury. In this respect, the metallurgical technique evolved from primitive systems, using pottery (the so-called *xabecas* furnaces) to the use of pottery lines within red-brick structures for condensing the vapours (the so-called *Bustamante* furnaces) (Fig. 2B). Cinnabar and other species of mercury were most probably introduced to the Almadenejos soils via careless transport, stockpiling, and loading of furnaces during the old days of the metallurgical precinct. In this regard, we can envisage an old scenario in which the mined Hg ore was brought to Almadenejos by road (either by mule- or oxen-drawn wagon trains), stockpiled within the area defined by the outer wall (Fig. 1, 2E, 4A), and periodically transferred to the CDA to feed the Bustamante furnaces. The CDA soils

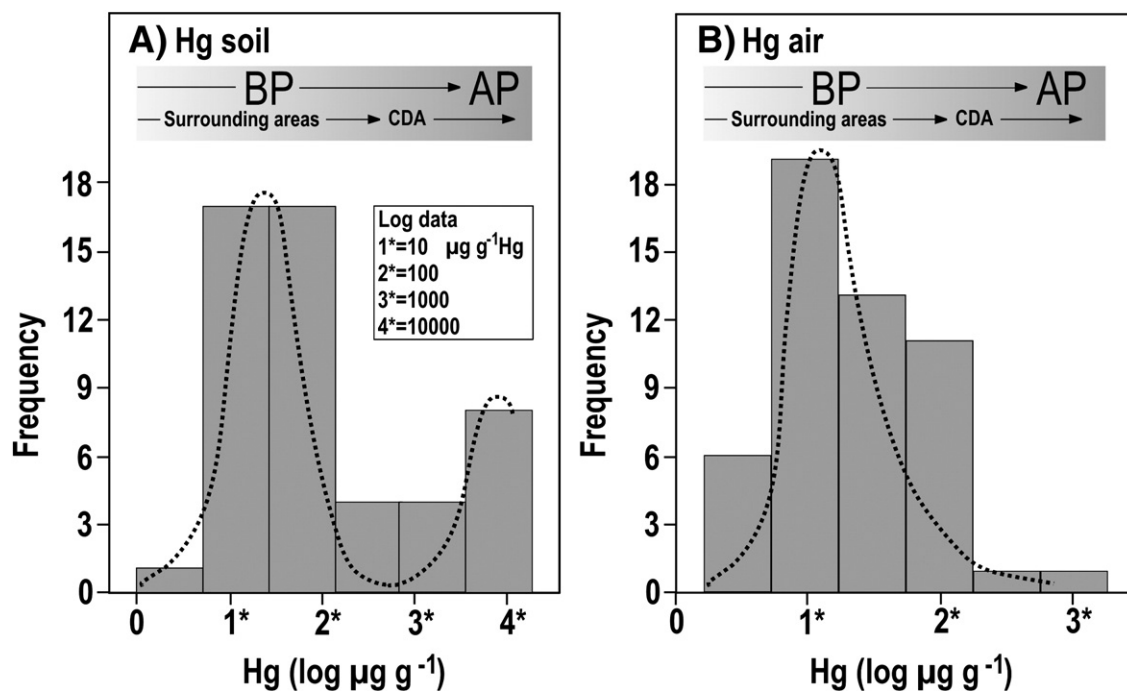


Fig. 3. Histogram showing the bimodal log-normal distribution of Hg concentration in soils from Almadenejos, and the idealized passage from the surrounding areas (local background population: BP) to the Cerco de Almadenejos (CDA) truly anomalous population (AP).

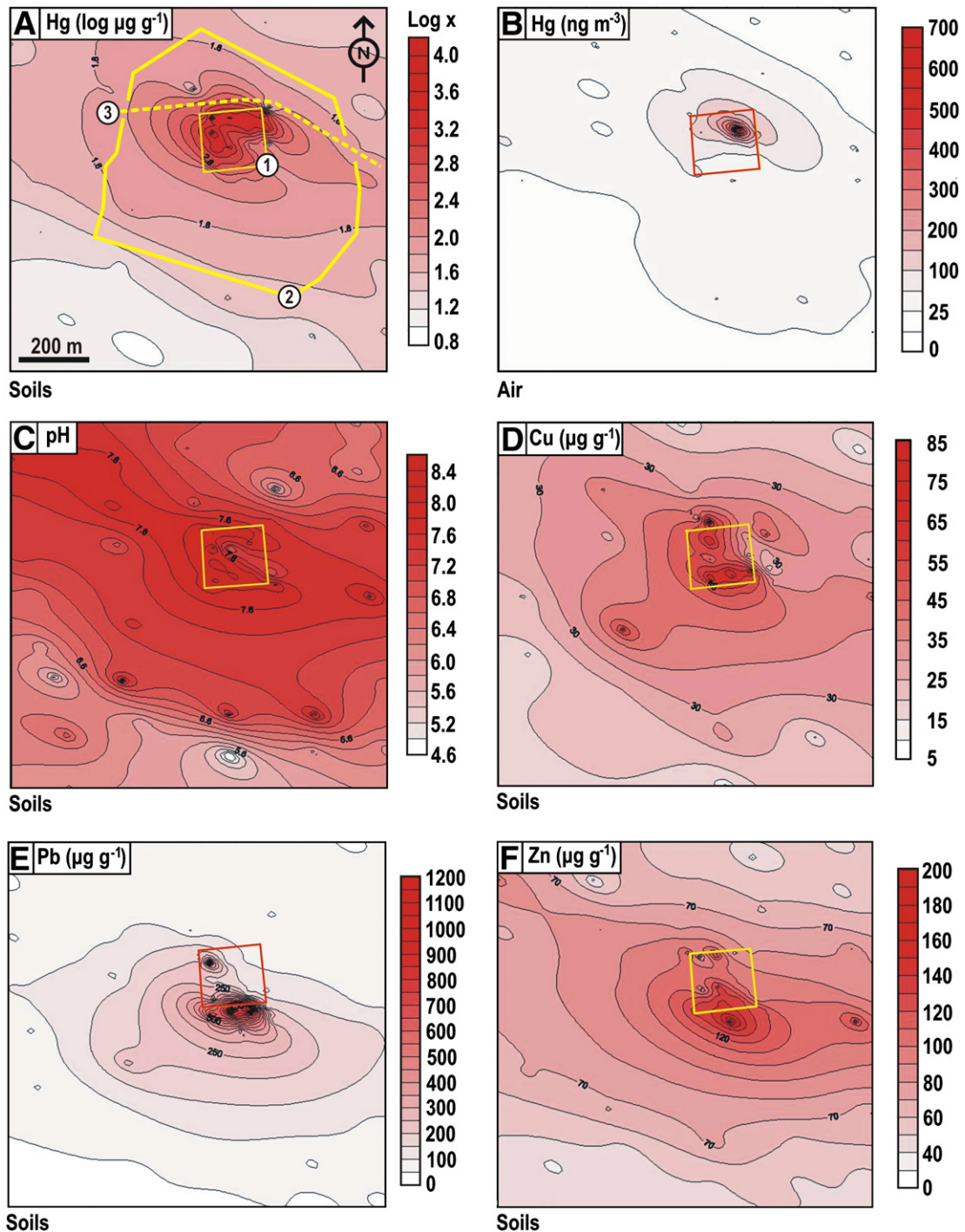
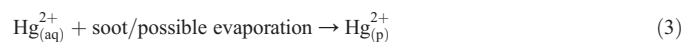


Fig. 4. Almadenejos: point linear kriging plots for: A: $Hg_{(soil)}$; B: $Hg_{(g)}$; C: pH; D: Cu; E: Pb; and F: Zn. 1: Cerco de Almadenejos. 2: Outer wall. 3: A segment of the CR-424 road. Best variogram fit model for kriging (A–F): logarithmic. See also Fig. 1 and 2E for location.

supported the activity of six Bustamante furnaces, which may have processed some 300,000 flasks of mercury during their period of activity; a flask carried 34.5 kg (= 76 lb) of mercury and had a volume of 2.5 L. On the other hand, part of the gaseous mercury emitted by the furnaces may have been deposited in the surrounding soils as Hg^{2+} , either from direct deposition of emitted Hg^{2+} , or from conversion of emitted Hg^0 to Hg^{2+} through ozone mediated processes (USEPA, 1997) (g: gas phase; aq: aqueous phase; and p: particulate phase):



Besides, the Almadén soils are smectite-poor, which severely reduces cation exchange (Higuera et al., 2003). This increases the availability of metals from the inorganic matrix, leaving the organic matter as the sole agent for metal retention (e.g., Alloway, 2004). On the other hand, photolysis of inorganic Hg^{2+} to Hg^0 at the soil surface may in turn contribute significantly to the emission of gaseous mercury to the atmosphere (Scholtz et al., 2003). In fact, even if part of

the mercury in the soil becomes bound to an organic or inorganic matrix, the element would be eventually released by photo-reduction (Gustin et al., 2002), thus further contributing to the atmospheric pool. In this respect, desorption of Hg^{2+} from the organic matrix in soil decreases with a pH from ~3.0 to 5.0, levels off at ~5.0–7.0, and increases again with a pH of 7–9 (Jing et al., 2007). This may explain the distribution patterns of Hg and pH in the studied area (Fig. 4A–C), with the highest Hg concentrations in or near to the metallurgical precinct, where the highest pH values were measured. Besides, Cu, Pb and Zn concentration data gathered with the OXFORD X-MET portable XRF analyzer also added valuable information regarding Hg availability (Fig. 4D–F) (Table 2). Man continuously introduces metals to the environment, thus it did not come as a surprise to find important concentrations of other metals within the CDA and surrounding sectors, because abandoned industrial areas may easily become illegal trash dumping sites. Given that Cu^{2+} or Zn^{2+} successfully compete with mercury for adsorbing sites, desorption of Hg^{2+} increases with increasing concentrations of copper and zinc (Jing et al., 2007). Conspicuously, anthropic addition of metals to the CDA sector by the locals (mostly trash left to rust in open air conditions) has resulted in Cu–Pb–Zn anomalies (Fig. 4D–F) that may have further contributed to increase Hg^{2+} availability. Whatever the case, all the studied metals in their cationic form (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) compete for sorption sites (e.g., McLean and Bledsoe, 1992), thus the largest the cationic pool of metals, the more difficult for Hg^{2+} to be bound to the soil matrix.

Since concentration in the substrate is the dominant factor controlling the emission of mercury (Gustin et al., 2000), an overwhelmingly Hg enriched realm such as the CDA is bound to become an important source of atmospheric mercury. Reduced adsorption of mercury by the organic matrix of soils results in increasing availability of Hg^{2+} . As explained above, this Hg^{2+} may in turn convert to Hg^0 by photolysis, which significantly contributes to the emission of gaseous mercury to the atmosphere (Scholtz et al., 2003). However, given that this process can be reversible (Eqs. (1–3)), it is likely that part of the mercury emitted as $\text{Hg}_{(g)}$ may in fact return to the soils. If this is correct, then we may be facing a long lasting process of partial mercury cycling, from soils to air and then part of the emitted Hg being returned to the soils. In this respect, the CDA $\text{Hg}_{(g)}$ anomaly is by no means anecdotic (Fig. 4B). The survey was carried out in November, thus meaning colder temperatures (8–13 °C during the survey), less light, therefore lower $\text{Hg}_{(g)}$ concentrations (e.g., Gustin et al., 2002; Scholtz et al., 2003). However, we recorded concentrations of up to 970 ng Hg m^{-3} , that is, close to the World Health Organization (WHO, 2000) recommendation regarding chronic exposure to Hg air: 1000 ng m^{-3} . Given that seasonal variations in mean $\text{Hg}_{(g)}$ concentrations in the Almadén district (e.g., El Entredicho

Table 2
Concentrations of Cu, Pb, and Zn for Almadenejos and baseline.

	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Reference
<i>Almadenejos</i>				
Metallurgical precinct (MP)				
<i>n</i> = 16				
Mean	52	372	105	
Maximum	94	1,683	165	
Minimum	9	30	43	
Standard deviation	27	526	40	
Surrounding areas (SA)				
<i>n</i> = 35				
Mean	19	64	74	
Maximum	72	346	213	
Minimum	2	8	16	
Standard deviation	18	81	45	
Total (MP and SA)	29	164	80	
<i>Baseline</i>				
World soils	22	30	66	Callender (2004)

Table 3
Range of Hg concentration in the wild edible plant *Asparagus acutifolius*.

	Hg roots ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg stems ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Reference
<i>Almadenejos</i>			
Metallurgical precinct (MP)			
<i>n</i> = 10			
Mean	96	30	
Maximum	443	140	
Minimum	0.9	5	
Standard deviation	151	49	
Surrounding areas (SA)			
<i>n</i> = 3			
Mean	0.7	0.7	
Maximum	0.7	1.2	
Minimum	0.6	0.3	
Standard deviation	0.05	0.5	
Total (MP and SA)	0.6–443	0.3–140	
<i>Almadén district</i>			
Almadén	0.1–4.9	0.04–12.2	Molina et al. (2006)

mine; Table 1) can be as high as 10 times (summer/winter), our measured concentrations of $\text{Hg}_{(g)}$ could dramatically increase during summer.

4.3. Hg in *A. acutifolius*

We sampled an Almadén Type 2 Hg accumulator (*sensu* Molina et al., 2006): *A. acutifolius* (Fig. 2C), a plant characterized by a woody stem, branches longitudinally striatae, papillosae or almost smooth. The cladodes (modified stems) are short (2–10 mm × 0.3–0.5 mm), strongly spiny, subequal and grouped in fascicles. This wild plant grows in the Mediterranean region where is widely eaten as a vegetable (Valdés, 1980). Almadén Type 2 plants have a complex behaviour characterized by an initial positive linear relationship between Hg_{soil} and Hg_{plant} ($\text{Hg}_{\text{plant}} = f(\text{Hg}_{\text{soil}})$). After a high concentration is reached, no increases in Hg_{plant} are observed (saturation level; slope = 0). Our results for the CDA indicate extremely high concentrations of mercury in *A. acutifolius* (Table 3). The roots have higher concentrations than stems (Table 3), which reflects an exclusion strategy for metal tolerance, with the former acting as a semi barrier to mercury intake (e.g., Patra and Sharma, 2000; Boening, 2000; Molina et al., 2006). The high concentration of Hg in edible plants such as the wild asparagus *A. acutifolius* raises concerns regarding potential environmental hazards at the CDA. The case is particularly sensitive because the abandoned metallurgical has been used for decades to keep livestock (particularly pigs) that breathe and eat on a highly polluted site (Fig. 2D). If these animals are slaughtered for meat consumption, then there could be a health risk involved. Whatever the case, this would be a matter of an entirely different study, much more in the field of the ecotoxicology.

5. Conclusions

The CDA is a highly polluted site with high to extremely high Hg concentrations in soils, air and plants. Different from other sectors of the Almadén district, pollution in the CDA can be regarded as essentially anthropic. Hundreds of years of primitive Hg metallurgical practices have left a legacy of highly contaminated soils. The environmental hazards induced by such contamination do not end at the walls of the CDA, because as shown above, high concentrations of Hg are persistent and extend well beyond the precinct. But it is not only the soils, the $\text{Hg}_{(g)}$ anomaly also extend beyond the precinct. In this respect, Hg concentrations are currently being monitored to assess the real environmental danger posed by these emissions. The CDA is the last place in which livestock should be allowed to live in. In fact, pigs are not particularly selective regarding what they eat, and if

plants are also contaminated (as shown above), Hg must be passing to the animals (or even people) via voluntary and involuntary ingestion of contaminated plants and soils respectively. Taking all this into consideration, we conclude that the CDA requires immediate action regarding soil remediation. This could involve the removal of soils or the permanent capping of them to create an impermeable barrier. The latter procedure has many advantages (Evanko and Dzombak, 1997): 1) prevents water infiltration and therefore underground water contamination; 2) prevents gas emissions from the site; and last but not least, 3) eliminates risks associated with dermal contact and/or involuntary ingestion of contaminated soils.

Acknowledgements

This study was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation through Projects CTM2006-13091-C02, and CGL2009-13171-C03, and by Castilla-La Mancha regional government (Consejería de Educación) through Project PII1109-0142-4389. Eva María García and Miguel Angel López provided laboratory assistance at the ASM.

References

- Alloway, B.J., 2004. Bioavailability of elements in soil. In: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (Eds.), *Essentials of Medical Geology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 347–372.
- Boeing, D.W., 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40, 1335–1351.
- Bresnahan, T., Dickenson, K., 2009. Surfer 8 Self-Paced Training Guide. Golden Software Inc. 21 pp. <http://www.goldensoftware.com/Surfer8TrainingGuide.pdf>.
- Callender, E., 2004. Heavy metals in the environment – historical trends. In: Lollar, B.S. (Ed.), *Treatise on Geochemistry* 9. Elsevier, Amsterdam, pp. 67–105.
- Carr, R., Zhang, C., Moles, N., Harder, M., 2008. Identification and mapping of heavy metal pollution in soils of a sports ground in Galway City, Ireland, using a portable XRF analyser and GIS. *Environmental Geochemistry and Health* 30, 45–52.
- Conklin, A.R., 2004. Field Sampling. Principles and Practices in Environmental Analysis. Marcel Dekker, Inc, NY. 355 pp.
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*, Pittsburgh. 61 pp. <http://www.cluin.org/download/toolkit/metals.pdf>.
- Gray, J.E., Hines, M.E., Higuera, P., 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, 4285–4292.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Austin, K., Coolbaugh, M., Vette, A., Zhang, H., 2000. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Science of the Total Environment* 259, 61–71.
- Gustin, M.S., Biester, H., Kim, C.S., 2002. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment* 36, 3241–3254.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D., 2000a. The Almadén mercury metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization processes at an intraplate tectonic setting. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 13, 105–119.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D., 2000b. Palaeozoic magmatic-related hydrothermal activity in the Almadén syncline (Spain): a long-lasting Silurian to Devonian process? *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* 109, B199–B202.
- 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. *Journal of Geochemical Exploration* 80, 95–104.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbrí, J.M., Lorenzo, S., 2005. The Almadén district (Spain): anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of the Total Environment* 356, 112–124.
- Jing, Y.D., He, Z.L., Yang, X.E., 2007. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69, 1662–1669.
- Kalnicky, D.J., Singhvi, R., 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83, 93–122.
- Limpert, E., Stahel, W.A., Abbot, M., 2001. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. *Bio Science* 51, 341–352.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018. 25 pp. <http://www.epa.gov/tio/tsp/download/issue14.pdf>.
- 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, 487–498.
- Oyarzun, R., Cubas, P., Higuera, P., Lillo, J., Llanos, W., 2009. Environmental assessment of the arsenic-rich, Rodalquilar gold–(copper–lead–zinc) mining district. SE Spain: data from soils and vegetation. *Environmental Geology* 58, 761–777.
- Patra, M., Sharma, A., 2000. Mercury toxicity in plants. *Botanical Review* 66, 379–422.
- Scholtz, M.T., Van Heyst, B.J., Schroeder, W.H., 2003. Modelling of mercury emissions from background soils. *Science of the Total Environment* 304, 185–207.
- Senesi, G.S., Baldassare, G., Senesi, N., Radina, B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 39, 343–377.
- Sholupov, S.E., Ganeyev, A.A., 1995. Zeeman absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization. *Spectrochimica Acta* 50B, 1227–1238.
- Spaargaren, O., Nachtergaele, F., 1998. Topsoil characterization for sustainable land management. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. 74 pp. <ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/topsoil.pdf>.
- USEPA, 1997. Mercury study report to congress: volume III fate and transport of mercury in the environment. Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development, Washington. 376 pp.
- USEPA, 2006. XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment: Oxford X-Met 3000TX XRF Analyzer. <http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/540r06008/540r06008.pdf>.
- Valdés, B., 1980. *Asparagus* L. In: Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burges, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., Webb, D.A. (Eds.), *Flora Europaea*, vol. 5. Cambridge University Press, pp. 71–73.
- Van Reeuwijk, L.P., 2002. Procedures for Soil Analysis. Technical Paper 9, ISRIC. 101 pp. http://www.isric.org/Isric/Webdocs/Docs/ISRIC_TechPap09_2002.pdf.
- Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gardfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G., 2001. Atmospheric mercury distribution in northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, 3019–3025.
- WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications European Series 91. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen. 288 pp.

**Industrial and natural sources of gaseous elemental mercury in the Almadén District (Spain):
An updated report on this issue after the cease of mining and metallurgical activities in 2003
and major land reclamation works. (Aceptado).**



Q3 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

Q1 Pablo Higuera^{a,b,*}, José María Esbrí^{a,b}, Roberto Oyarzun^{b,c}, Willans Llanos^{c,d}, Alba Martínez-Coronado^{a,b}, Javier Lillo^{b,e}, Miguel Angel López-Berdonces^b, Eva Maria García-Noguero^b

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

^b Instituto de Geología Aplicada (IGeA), Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza M. Meca 1, 13400 Almadén, Spain

^c Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^d Exploraciones Mineras S.A. (EM), Avenida Apoquindo 4775, Providencia (Santiago), Chile

^e Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Almadén district
Spain
Gaseous elemental mercury
Emissions
Restoration works

ABSTRACT

Two events during the last decade had major environmental repercussions in Almadén town (Spain). First it was the ceasing of activities in the mercury mine and metallurgical facilities in 2003, and then the finalization of the restoration works on the main waste dump in 2008. The combination of both events brought about a dramatic drop in the emissions of gaseous elemental mercury (GEM) to the atmosphere. Although no one would now call the Almadén area as 'mercury-free', the GEM levels have fallen beneath international reference safety levels for the first time in centuries. This has been a major breakthrough because in less than one decade the site went from GEM levels in the order of "tens of thousands" to mere "tens" nanogram per cubic meter. Although these figures are per se a remarkable achievement, they do not mark the end of the environmental concerns in the Almadén district. Two other sites remain as potential environmental hazards. (1) The Las Cuevas mercury storage complex, a partially restored ex-mining site where liquid mercury is being stored. The MERSADE Project (LIFE—European Union) has tested the Las Cuevas complex as a potential site for the installation of a future European prototype safe deposit of surplus mercury from industrial activities. Despite restoration works carried out in 2004, the Las Cuevas complex can still be regarded as hotspot of mercury contamination, with high concentrations above $800 \mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}_{\text{soil}}$ and $300 \text{ng m}^{-3} \text{Hg}_{\text{gas}}$. However, as predicted by air contamination modeling using the ISC-AERMOD software, GEM concentrations fade away in a short distance following the formation of a NW–SE oriented narrow plume extending for a few hundred meters from the complex perimeter. (2) Far more dangerous from the human health perspective is the Almadenejos area, hosting the small Almadenejos village, the so-called Cerco de Almadenejos (CDA; an old metallurgical precinct), and the mines of La Nueva Concepción, La Vieja Concepción and El Entredicho. The CDA is an old metallurgical site that operated between 1794 and 1861, leaving behind a legacy of extremely contaminated soils (mean concentration = $4220 \mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}$) and GEM emissions that in summer can reach levels up to $4,000\text{--}5,000 \text{ng m}^{-3}$. Thus the CDA remains the sole 'urban' site in the district surpassing GEM international reference safety levels. In order to prevent these emissions, the CDA requires immediate action regarding restoration works. These could involve the full removal of soils or their permanent capping to create an impermeable barrier.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The Almadén district (Spain) was by far the largest mining–metallurgical operation in the world. The district is located in

central Spain (Fig. 1A), and it mined and refined one-third of the total world production of this chemical element. The district includes a series of mercury ore deposits having in common a very simple mineral paragenesis, including dominant cinnabar (HgS) and minor pyrite (FeS_2). The mercury ore was extracted from several mines (underground and open pit operations), including the world-famous giant Almadén mine, El Entredicho, Nueva Concepción, Vieja Concepción, and Las Cuevas (apart from much smaller operations of lesser importance). Centuries of mining

Q4 * Corresponding author at: Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Escuela Universitaria Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza M. Meca 1, 13400 Almadén, Spain. Fax: +34 926 295 301.

E-mail address: pablo.higuera@uclm.es (P. Higuera).

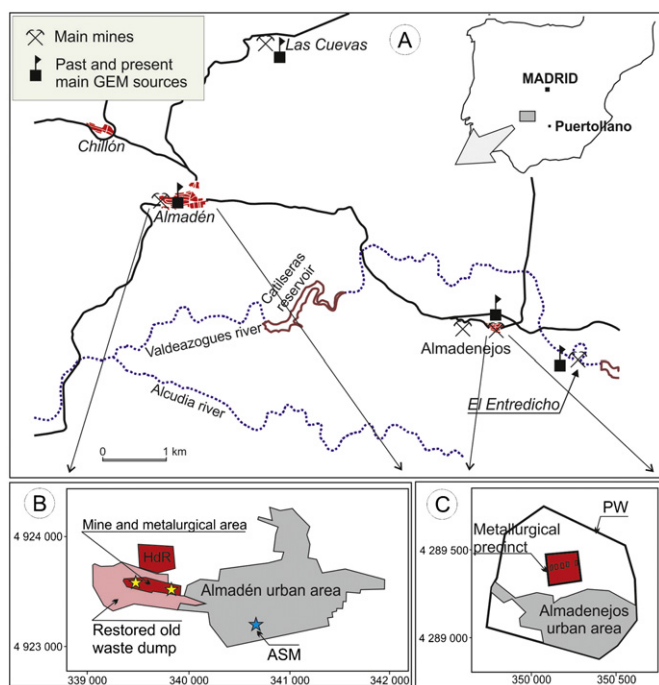


Fig. 1. Sketch maps of location of Almadén district area, including the locations of the different studied sites (A), and details of Almadén (B) and Almadenejos (C) surroundings. HdR: Huerta del Rey metallurgical precinct; ASM: Almadén school of mines; PW: Almadenejos precinct wall.

and metallurgical operations left a contamination legacy that only in recent years has come to be fully understood. In this regard, mercury is not just ‘another heavy metal’ as it has the consideration of a ‘global pollutant’ because of its ability to undergo long distance transport into the atmosphere. The main concern for this easy dispersion comes due to the physical property of most Hg species to volatilize to gaseous elemental mercury (GEM), with an estimated residence time in the atmosphere of about one year (Slemr, 1996). However, recent data on mass balance from mineralized source areas suggest that this residence time may be much shorter, in the order of hours to weeks (Gustin et al., 2008).

The relatively homogeneous mercury content in the atmosphere should be the result of a continuous short-term exchange between soil, vegetation and air, making it suitable for oxidation and dry- and wet-deposition (Gustin et al., 2008). In this regard, in response to concerns based on the potential dangers posed by this element, the authorities (at different organizational levels) have been doing whatever is legally possible to reduce human emissions to the atmosphere. For example, in January 2005 the European Commission adopted a mercury strategy (EUR-Lex, 2005) with the aim of phasing out this toxic metal. The strategy stated that surplus mercury should be safely stored or disposed of. As early as in 1992 the European Union (EU) launched LIFE (the Financial Instrument for the Environment). LIFE contributed to the implementation, development and enhancement of environmental policies and legislations as well as the integration of the environment into the other EU policies. The third 2006 LIFE—Environment preparatory project was MERSADE (an acronym for mercury safe deposit), involving the design, construction and validation of a prototype installation for a safe deposit of surplus mercury from European industry (LIFE06 PREP/E/000003) (European Union, 2006).

Mercury mining sites are not usually considered as important sources of GEM emission, and published quantitative approaches (Pacyna and Munch, 1991; Pacyna and Pacyna, 2001; Pacyna et al., 2006; 2010; Pirrone et al., 2010; among others) point to other sources such as coal combustion as being far more important (Billings and

Matson, 1972), particularly when pyrite-rich coal is burned. On the other hand, contributions of the most important GEM mining-metallurgical sites to this global GEM pool cannot be denied as significant (Kocman and Horvat, 2011), and deserve attention and efforts to reduce its importance, in particular now that most of them have closed. In this regard, GEM concentrations in Almadén have been locally studied by Ferrara et al. (1998), Higuera et al. (2006), Llanos et al. (2010) and Martínez-Coronado et al. (2011). Besides, Llanos et al. (2011) described, modeled and quantified emissions from local contaminated sites. In this work we go a step further, presenting regional (district-wide) data for GEM. We also describe and discuss the important reduction in mercury emissions after the mine and metallurgical complex of Almadén town ceased activities in June 2003, and the subsequent restoration of the main metallurgical waste dump that was completed in 2008.

2. The context: main emission sources

2.1. The Almadén complex

The Almadén district includes a number of mines, in particular the large Almadén mine and metallurgical complex that roasted the mercury ore. The Almadén complex was doubtless the main source for atmospheric mercury dispersion in the area, and is located immediately to the west of Almadén town (urban area: 6100 inhabitants in 2011). The complex (Fig. 1B) comprises the mine (now an excellent educational theme park for visitors), the metallurgical precincts of Cerco de San Teodoro and Huerta del Rey, and the now restored metallurgical waste dump. Although the mine was exploited since Roman times, it was not until the 16th century that its modern underground configuration began to take place. No wonder, Almadén was a major strategic asset for the Spanish Crown as it provided the mercury needed for the recovery of gold and silver from the mines of the American colonies. Total production from this mine can be estimated to be 8.5×10^6 t, representing about 90% of the total production of the district. The metallurgical precinct of Huerta del Rey was active from remote times to an undetermined moment of the 17th century, when a fire in the old mine (the so-called North Branch) favoured the discovery of the South Branch. By then, the works centred on the new Cerco de San Teodoro precinct, an area surrounded by a 3 m high stone wall, and located adjacent to the urban area. The Huerta del Rey precinct included a calcines (the cinnabar roasting residue) dump, today almost completely dismantled because the wastes were used for road construction and repairs, and therefore dispersed throughout the region. Besides, the Cerco de San Teodoro (CST) mostly hosted calcines because the barren rock was reintroduced to the mine to sustain the chosen cut and fill mining system. The CST covered an area about 250,000 m², was about 60 m high, and had sub-economic grades of 0.1–0.2% Hg (a major environmental hazard). The dump was restored between 2006 and 2008, and the works comprised morphological remodeling and the sealing of residues to avoid mercury leaks to surface waters and the atmosphere. The sealing was achieved by covering of the wastes with a geotextile and this surface with some 50 cm of soil with prairie-based vegetation. The margins of the dump were encircled with a drainage channel aimed to collect leachates from the calcines. No basal sealing was done because the rock beneath was considered to be of very low permeability. In this regard, the rock may be, but fractures (and all rocks are fractured) create permeability whether the rock is intrinsically permeable or not.

The metallurgical practices at Almadén varied considerably through time, from very primitives furnaces made of brick and pottery (Bustamante furnaces), to the Pacific furnaces, active from

1950 to 2003. Every change in furnace type resulted in important increases in effectiveness (Esbrí et al., 2010) and reductions in mercury emissions, but usually also implied a rise in production capacity, favouring the rise in absolute terms of these emissions.

2.2. The Almadenejos mining and metallurgical complex

The Almadenejos metallurgical–mining site is located about 12 km away to the ESE of Almadén (Fig. 1A), and includes three mines and a metallurgical precinct that was active from 1795 to 1864. The metallurgical site (known as the Cerco de Almadenejos: CDA) (Fig. 1C) can be fully regarded as an environmental disaster area, with a mean mercury concentration in soils of $4220 \mu\text{g g}^{-1}$ (Martínez-Coronado et al., 2011). The mines are of La Vieja Concepción (1699–1800), La Nueva Concepción (1795–1860) and El Entredicho (1983–1997). The first two are located close to the small village of Almadenejos (502 inhabitants in 2011), and the ore was treated at the CDA (Martínez-Coronado et al., 2011). Both were underground mines, with waste dumps of minor dimensions. Environmental research currently being undertaken at the Nueva Concepción shows low GEM levels ($< 50 \text{ ng g}^{-1}$; winter survey) although the soils are more contaminated (up to $720 \mu\text{g g}^{-1}$) (Castillo Cuacés, unpublished; Herrera Jimenez, unpublished), whereas at La Vieja Concepción the waste dump has gone missing completely. On the other hand, the El Entredicho mining site is located 3 km to the ESE of Almadenejos (Fig. 1A). The mine underwent minor activity during Roman and Arab times, and modern open pit mining took place between 1983 and 1997. The site had two waste dumps that were restored in 1999 and 2003–2004; the waste dumps were covered with soil and revegetated.

The CDA (Martínez-Coronado et al., 2011) is located immediately to the north of the village, has an area of about $36,000 \text{ m}^2$ and is completely surrounded by a deteriorated stone wall (Fig. 1C; see also Figs. 1 and 2, Martínez-Coronado et al., 2011). It is not clear whether this wall was built to prevent robbery of mercury metal or to impede prisoners from escaping: forced labor operations were common in those old days. The metallurgical precinct originally had six red-brick furnaces (Bustamante type) for cinnabar roasting, which are currently in ruinous conditions and one has gone missing entirely. At present the precinct is used by the locals to raise pigs and other livestock. From the viewpoint of Hg pollution, the CDA can be regarded as one of the most contaminated sites in the whole Almadén district. Hundreds of years of primitive Hg metallurgical practices left a toxic legacy of highly contaminated soils. The environmental hazards induced by such contamination do not end at the walls of the CDA, because high concentrations of Hg_{soil} and GEM are persistent and extend well beyond the precinct.

2.3. The Las Cuevas complex

The Las Cuevas mine (Llanos et al., 2010) is located some 9 km to the NE of Almadén (Fig. 1A) and was operated during the 1980s and 1990s. A ground collapse in 1997 induced the formation of a large sinkhole on the surface, which resulted in downward infiltration of materials from a debris dump left from the days of mine preparation works. With the mine closure and cessation of the activity in February 2000, a plan for permanent abandonment and environmental restoration of affected land was presented. At the end of that year, the works started with the regeneration of the area that had been occupied by the debris dump, the area affected by the ground collapse, and eventually in 2003 on abandoned waste rock dumps. In January 2005 the European Commission adopted a mercury strategy with the aim of phasing out this toxic metal (EUR-Lex, 2005). The strategy

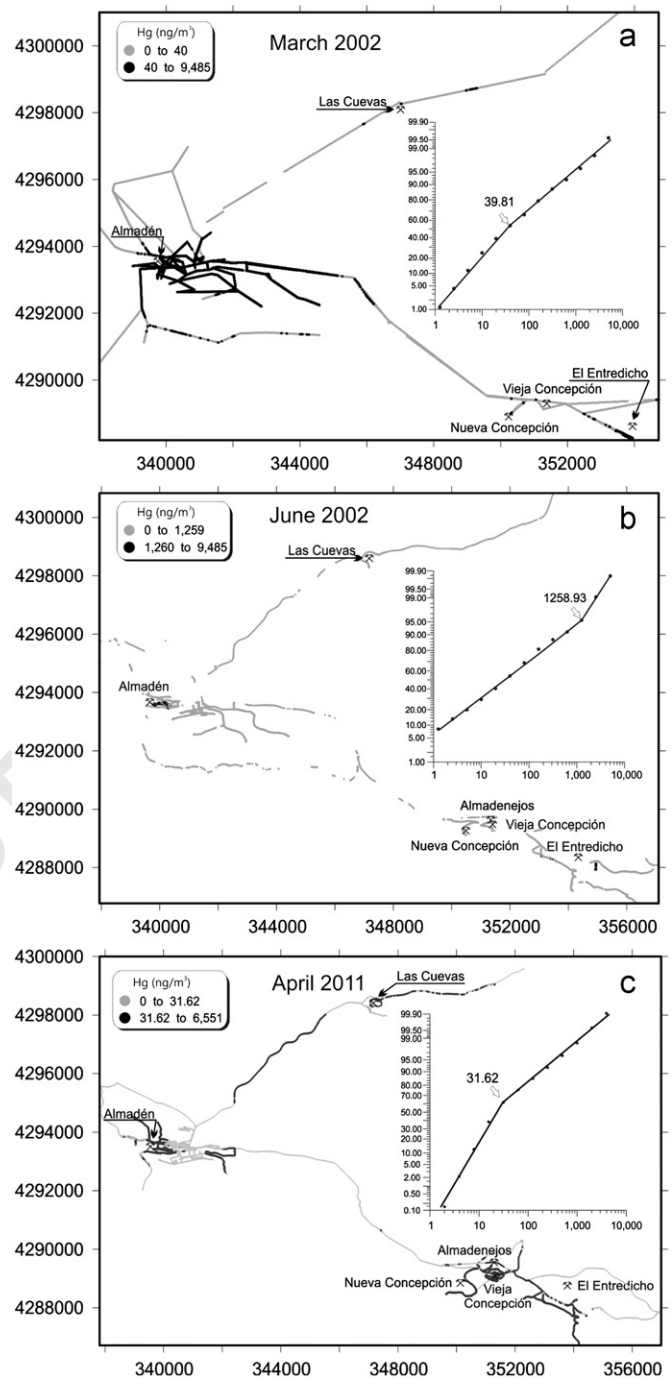


Fig. 2. Sketch maps of GEM distribution after the March 2002 (A), June 2002 (B) and April 2011 (C) regional surveys. Enclosed in the corresponding figure we include the Lepeltier graphics showing the breaking points separating background and anomalous populations and indicating the thresholds used in the mapping.

stated that surplus mercury should be safely stored or disposed of. As early as in 1992 the European Union (EU) launched LIFE (the Financial Instrument for the Environment). LIFE contributes to the implementation, development and enhancement of environmental policies and legislations as well as the integration of the environment into other EU policies. LIFE also supports the development of new solutions to environmental problems facing the EU. The third 2006 LIFE—Environment preparatory project was MERSADE (an acronym for mercury safe deposit), which involved the design, construction and validation of a prototype installation for a safe deposit of surplus mercury from European industry (LIFE06 PREP/E/

000003) (European Union, 2006). From a pragmatic point of view, if a safe deposit of liquid mercury had to be built within the EU, it seemed only logical to choose the Almadén district (Spain) as the most adequate site: decades if not centuries of expertise on mercury and abandoned mining complexes could be reutilized for different purposes. The complex of Las Cuevas was chosen as the most suitable site to base the MERSADE project because the site was already being subjected to land reclamation works, it is near and well connected to the main Spanish road network, and last but not least, different from the Almadén or the Almadenejos complexes, the Las Cuevas complex is far away from populated areas.

In 2004 a stock of mercury was transferred to Las Cuevas from the Almadén mining complex. To do so the old vehicle maintenance hangar was transformed into a warehouse for the handling of mercury flasks (34.5 kg Hg) and large mercury vessels (1000 kg). A safety container (in case of accidental spills) was built and six stainless steel storage tanks for liquid mercury were installed on top of it. Each tank can hold up to 30,000 l (414 t) of mercury. No emissions of mercury from the tanks were detected. However, the handling of flasks and vessels at the old vehicle maintenance hangar resulted in discrete incidents leading to the accidental loss of liquid mercury (Llanos et al., 2010). Given that liquid mercury is a highly persistent pollutant, difficult to eradicate from contaminated surfaces, this site is a net source of gaseous mercury, which may mask signals from the safe storage.

Mercury concentrations in soils and air (Llanos et al., 2010) are remarkably above baselines from background areas, although the results are well within the ranges for the Almadén district. As expected the highs of mercury concentration in soils (above $800 \mu\text{g g}^{-1}$) and air (above 300 ng m^{-3}) are located inside the Las Cuevas complex perimeter. These are related to the previous sites of mineral stockpiling, waste-rock emplacement, and present activities involving handling of mercury vessels near the main building of the complex. However, concentration in soils above $30 \mu\text{g g}^{-1}$ Hg, that is, about three orders of magnitude above world baseline figures, extend well beyond the complex for distances greater than 2 km. Similar results were obtained for mercury in air, although the anomaly rapidly fades away beyond a few hundred meters.

2.4. Other areas

Besides these main sites, an undetermined number of minor sources are scattered throughout the district. They include tracks where mine residues were used during construction works, small mine prospects (some of them with small mineral dumps), as well as other sectors distributed in the region that served as transient metallurgical sites due to the lack of wood (to fire the furnaces) in the proximities of Almadén during extremely active periods.

3. Materials and methods

The surveys to assess GEM concentration in the region and local areas were carried out using several LUMEX RA-915+ and RA-915M portable analyzers for continuous Hg measurements and a TEKRAN 2537B device for fixed measurements. The LUMEX devices analytical procedure is based on Zeeman Atomic Absorption Spectrometry with High Frequency Modulation of light polarization (ZAAS-HFM) (Sholupov et al., 2004). Application of Zeeman background correction and a multipath analytical cell provides high selectivity and sensitivity of measurements. The instrument allows determination of Hg in air directly with an ultra low detection limit in real time. This detection limit is governed by shot noise and equals $\text{CaDL} = 2 \text{ ng m}^{-3}$ (average measuring time = 5 s) and $\text{CaDL} = 0.3 \text{ ng m}^{-3}$ (average measuring time = 30 s) for mercury determination in air. The dynamic range covers four orders of magnitude ($2\text{--}25,000 \text{ ng m}^{-3}$). The real time measurements are carried out by visualization of the process on a digital display. Online data recording is done by connecting the instrument to a laptop computer. The whole process is completed in the field with geographic location of single data using a GPS. The simplest procedure in the survey involved preliminary geographic data acquisition (GPS

Garmin e-map) at singular points such as crossroads or bridges, whereas the advanced procedure involved continuous measurements using a modern GPS connected to the laptop computer that controls the Hg analyzer. The final output is a file containing both geographic position and mercury values. The statistical treatment of data was carried out using MINITAB 15.0, whereas the spatial distribution was plotted via SURFER 9.0. The LUMEX-based measurement surveys were carried out in three different ways: (1) express surveys, performed using a car, with GPS control of every analysis position. The area to cover was planned previously, and the survey used all local roads and tracks to cover the whole area with discrete sections, with the final aim of collecting data not only from the mercury source but also from background areas surrounding the anomaly completely; (2) area network surveys, consisting of measurements in a predetermined array of sites close to one of the described source areas, repeated at variable time intervals; and (3) fixed point surveys, where the device was located in a point of interest for a predetermined time span, recording secular variations.

The Tekran 2537B is an automated ambient air analyzer that performs continuous long-term, unattended analysis of gaseous elemental mercury, and the 2537B instrument is most often used with the models 1130 and 1135 to continuously measure atmospheric mercury speciation (Tekran, 2012). Total flow through the 1130 and 1135 systems was 7 Standard liters per minute (SLPM), whereas the flow was 1.25 SLPM for the 2537B system. GEM was collected within the 2537B device using gold cartridges for 15 min intervals, while RGM and TPM were collected over 1:30 h intervals on a KCl-coated denuder and regenerable filter assembly respectively. These operationally defined forms of Hg were sequentially thermally desorbed and quantified using the Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometer (CV-AFS) instrument located in the Tekran 2537B. Variability of Tekran measured concentrations between co-located instruments has been reported to be in the order of 10% for GEM and 10–30% for RGM (Reactive Gaseous Mercury) and TPM (Total Particulate Mercury) respectively (e.g., Abbott et al., 2008; Landis and Keeler, 2002; Lyman and Gustin, 2008; Peterson and Gustin, 2008). The manufacturer detection limit for the Tekran 2537B is $< 0.1 \text{ ng Hg m}^{-3}$ (Tekran, 2012), whereas that calculated for RGM and TPM (three times the standard deviation of the blank) was 3 pg m^{-3} , similar to that reported by others (e.g., Poissant et al., 2005; Hall et al., 2006). The CV-AFS was calibrated every 3 days using an internal permeation source. The gold cartridges were replaced when injection recoveries fell below 95%. The RGM denuders and TPM regenerable particulate filter were replaced every month. An intercomparison exercise with Lumex RA-915M and Tekran 2537B was done in collaboration with the Spanish "Instituto de Salud Carlos III". The results yielded a compatibility index (after ISO/IEC Guide 43-1, 1997) below 1 during all the experiments (Fernández-Patier and Ramos-Díaz, 2011). Annual and seasonal mean Hg species were calculated using daily mean values. Data was managed and analyzed using Microsoft Office Excel 2011 and Minitab 15.

We present data from regional surveys carried out with LUMEX RA-915 devices in 2002 and 2011, so before and after the cessation of the metallurgical activity; from local surveys carried out in Almadén mining complex before, during and after the main waste dump restoration; from network based surveys centered in Almadén, Almadenejos and Las Cuevas during the period 2007–2011; and also from a survey carried out at Las Cuevas using the TEKRAN 2537B analyzer. Meteorological data was collected using three automatic stations (DAVIS Vantage Pro2) located at Las Cuevas, Almadenejos and Almadén during the period 2007–2012. This fully automatic equipment registers data of temperature, humidity, wind velocity, wind direction, solar radiation, UV radiation and soil temperature and moisture at two different depths (10 and 40 cm).

Regarding the statistical analysis of data we followed the following principle: when dealing with a large amount of geochemical data, the first step is to find the distribution pattern that best fits the various sets of observations. In most cases, the lognormal distribution pattern (e.g., Lepeltier, 1969; Limpert et al., 2001) appeared to be the one most applicable to the results. A lognormal distribution curve (Lepeltier, 1969) is defined by two parameters: one dependent on the mean value, and the other dependent on the character of value-distribution. The two parameters can be determined graphically by means of cumulative frequency curves in log-probability plots.

4. Results and discussion

4.1. The regional surveys: from 2002 to 2011

We report data from three regional surveys, two carried out in 2002, and one in 2011. We conducted the first two in March and June 2002, the first one with temperatures of 10–15 °C, and mostly clouded skies, and the second one with temperatures of 22–35 °C, and clear skies. Given the particular characteristics of the study area, which at the time comprised several potential sources of mercury emission to the atmosphere (the Almadén metallurgical plant, mines, prospects, mineral dumps, abandoned metallurgical sites)

the data were treated both as a single global population and as separate ones. The data have a log-normal distribution, with a multi-mode behavior. Taking this into account, we decided to investigate the data sets using the Lepeltier (1969) method, because it is an ideal procedure to deal with complex populations. Its graphical approach, based on $\log x$ versus cumulative probability, nicely separates normal from transitional and anomalous populations. Given that the Y axis represents cumulative Gaussian distributions, each straight curve is representative of an individual data subset having a log-normal distribution. The changes in slope (breaks) mark the boundaries between populations (see Fig. 2). Additionally, the Gaussian or normal distribution is assumed to describe the random variation that occurs in a data set. However, many distributions show important skewness, which disappears if we deal with the logarithm of the values ($\log x$). If this is the case, we say that $\log x$ has a normal distribution, or simpler, that the distribution is log-normal (e.g., Limpert et al., 2001). In this regard, the geometric mean is often a useful summary for highly skewed data. Different from the arithmetic mean, the geometric mean is a measure of central tendency, just like a median. Thus, we have expressed our mean results as both, arithmetic and geometric means. For simplicity we use the term “mean” instead of “arithmetic mean”, whereas the antilog of the arithmetic mean of the logarithmic values will be kept as “geometric mean”. Apart from statistical considerations, another issue to be considered here are the relationships between GEM emission, light, and temperature; photo-reduction generates an initial pool of Hg^0 that is later released from the soil (as GEM) when temperatures and convective transfer increase during the day (Gustin et al., 2002). This results in a seasonal variation in mercury emissions, with an increase of the release of gaseous mercury as the days become brighter and warmer.

The first survey was carried out in March 2002 and showed a mean GEM concentration of 213.7 ng m^{-3} (geometric mean = 38.8 ng m^{-3}), whereas the June survey had a slightly lower mean value of 195.7 ng m^{-3} (geometric mean = 29.1 ng m^{-3}) (Table 1). The strong difference between the arithmetic and geometric means reflects the highly skewed character of both data sets (a vast majority of low values), and in this regard, the lower geometric mean may be more properly reflecting the actual mean concentrations. However, even the geometric means for the Almadén district can be regarded as ‘anomalous’ compared to the $\sim 2\text{--}3 \text{ ng m}^{-3}$ reported for background areas (Wängberg et al., 2001) or the $\sim 2\text{--}4 \text{ ng m}^{-3}$ measured by us in Puertollano, 70 km to the west of Almadén town. On the other hand, the apparently odd result for June (lower concentration despite

brighter and warmer days) can be explained in terms of the inactivity of the Almadén metallurgy, which at the time of the survey was shut down for several days. Thus, a first approach toward the identification of the sources of atmospheric mercury in the Almadén district leads to the metallurgical and mining complex of Almadén town, where Ferrara et al. (1998) measured up to $20,000 \text{ ng m}^{-3}$. The main emission identified sites were the metallurgical plant, the underground mine ventilation system (in underground mines air is pumped in and out), the waste dumps, and droplets of native mercury covering the ground in the complex. However, given the size of the Almadén district we also expected other sources to contribute to the total budget of atmospheric mercury. Given that the concentration in the substrate is the dominant factor controlling the emission of mercury (Gustin et al., 2000), a naturally enriched realm is bound to be an important source of atmospheric mercury. Considering that an enriched substrate is one containing $> 0.1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Hg}$ (Gustin et al., 2000), we may regard the Almadén district as extremely enriched ($6\text{--}8889 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Hg}$ in soils) (Higuera et al., 2003). In this respect, at the time we were able to clearly differentiate four sectors in the district displaying much higher than normal values of GEM (in decreasing order of importance): (1) Almadén (main underground mine and metallurgical facilities); (2) Almadenejos (abandoned metallurgical site); (3) El Entredicho (inactive open pit mine and waste dumps); and (4) Las Cuevas (inactive underground mine and mineral dumps).

The Almadén anomaly (town and its surroundings), with mean values of 352.7 ng g^{-3} (March) (geometric mean = 107.6) and 270.6 ng m^{-3} (June) (geometric mean = 49.6) (Table 1), is strongly controlled by the emissions from the roaster. For example, a static continuous measurement (67 min, on June 26th 2002, between 11:00 a.m. and 12:07 p.m.) at the entrance of the metallurgical site (250 m away from the chimney) showed an extremely high mean value of $14,236 \text{ ng m}^{-3}$ ($\text{SD} = 5326$). Statistical analysis allows a closer inspection of the Almadén seasonal variation of data (district-wide survey). Besides, we observe an anomalous population in March 2002 starting at 40 ng m^{-3} (Fig. 2A), whereas in the June 2002 data the break starts at 1259 ng m^{-3} (Fig. 2B). Thus, from this improved (Lepeltier based) statistical perspective, the results show that the brighter days and much higher temperatures during the June 2002 survey ($22\text{--}35^\circ\text{C}$ versus $10\text{--}15^\circ\text{C}$ in March 2002) resulted in anomalous populations forming at higher values.

Almadenejos, Las Cuevas, and El Entredicho may represent end-members of a complex environmental scenario. The GEM source at Almadenejos is provided by the highly contaminated soils, whereas El Entredicho and Las Cuevas are inactive mines. However, while Las Cuevas is an underground mine, El Entredicho is a large open pit operation. The maxima concentrations measured in these sites are particularly significant: 3111 and 234 ng m^{-3} for El Entredicho and Las Cuevas respectively (Table 1), which suggests that the open pit operation may have represented a much more important environmental concern than the underground mine. The June survey showed a much more complex statistical scenario. Thus, while in March 2002 data set for Almadenejos we observe two populations (a single break) (Fig. 3D), in June 2002 it appears to be a transitional one (Fig. 3E). At Las Cuevas the anomalous March 2002 population starts at 14 ng m^{-3} (Fig. 4D) whereas in June 2002 we detect a transitional one at $> 28 \text{ ng m}^{-3}$ and then an anomalous one at $> 79 \text{ ng m}^{-3}$ (Fig. 4E). This case is particularly significant at El Entredicho: the March data show a single break at 20 ng m^{-3} (Fig. 4A), whereas the June survey showed breaks at 224 ng m^{-3} (transitional population) and 1259 ng m^{-3} (Fig. 4B). We interpret these results in terms of increasingly complex environmental conditions as the mostly cold and darker scenario of winter grades into the brighter and warmer days of spring. Thus, while winter days are rather homogeneous,

Table 1

Summary of data from the regional surveys, carried out in March 2002, June 2002 and April 2011. N: number of determinations; GM: geometric mean; Max: maximum concentration registered. All data are in nanograms per cubic meter (ng m^{-3}).

Area and date	N	Mean	SD	GM	Max
District wide, March 2002	15337	213.9	644.9	38.8	9485
District wide, June 2002	3760	195.7	514.2	29.1	6892
District wide, April 2011	16032	934	272.8	28.6	6551
Almadén, March 2002	9037	352.7	811.5	107.6	9485
Almadén, June 2002	1575	270.6	628.2	49.6	6892
Almadén, April 2011	5979	33.3	44.9	22.5	916
Las Cuevas, March 2002	175	7.5	7.7	5.0	51
Las Cuevas, June 2002	142	23.9	34.3	10.9	234
Las Cuevas, April 2011	1483	337.5	610.7	84.2	4429
Almadenejos, March 2002	1617	11.6	10.1	9.0	126
Almadenejos, June 2002	355	26.1	31.2	12.0	188
Almadenejos, April 2011	3756	29.1	89.6	13.8	2228
El Entredicho, March 2002	932	27.7	45.5	18.0	605
El Entredicho, June 2002	984	291.3	567.6	68.0	3111
El Entredicho, April 2011	3582	181.1	349.1	82.2	6551

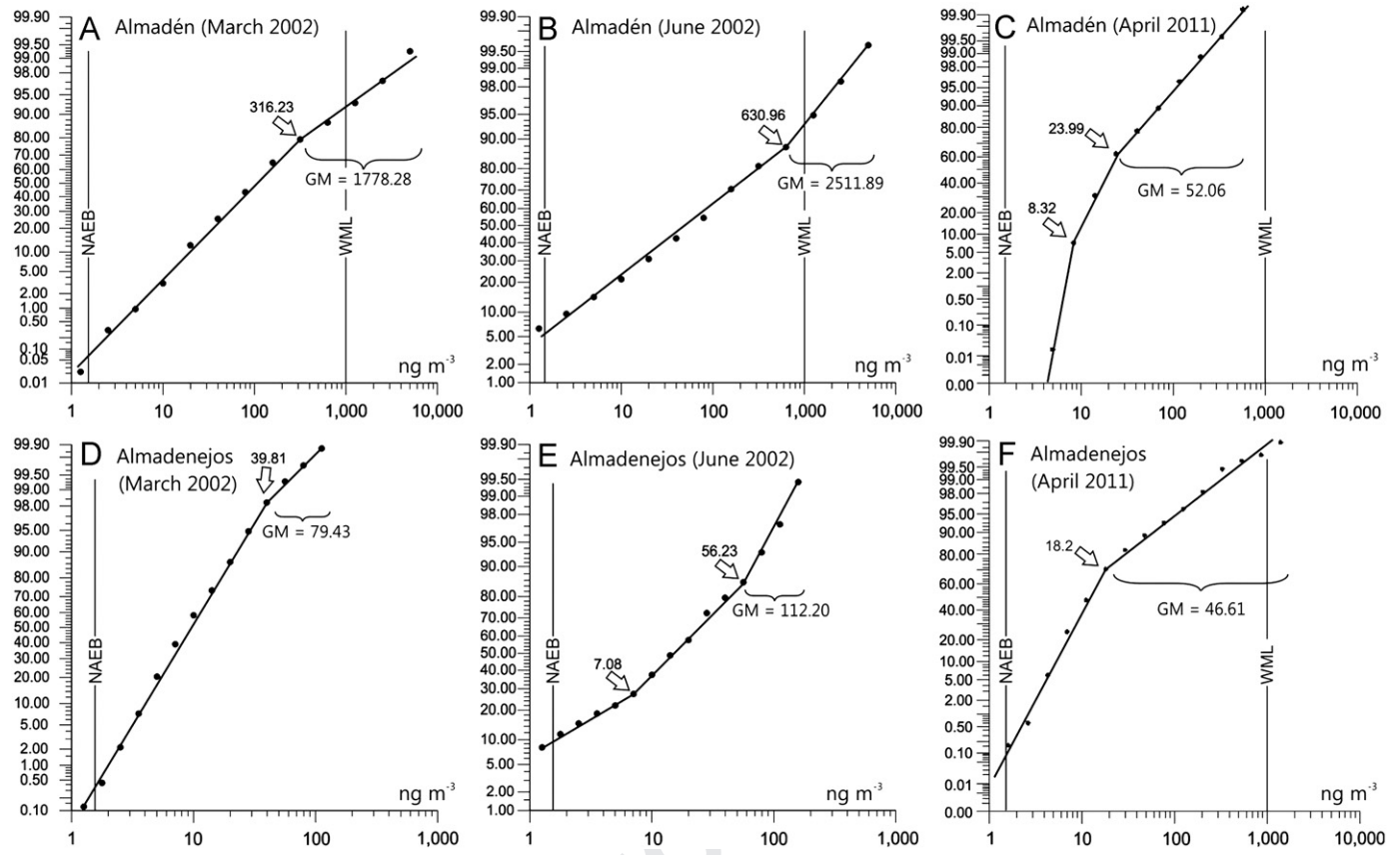


Fig. 3. Lepeltier graphics depicting distribution of normal and anomalous populations at (A–C) Almadén, town and surroundings (main underground mine, metallurgical plant), during March 2002, June 2002 and April 2011; and (D–F) the Almadenejos ruins of the old metallurgical site during March 2002, June 2002 and April 2011. GM: geometric mean of the corresponding anomalous populations.

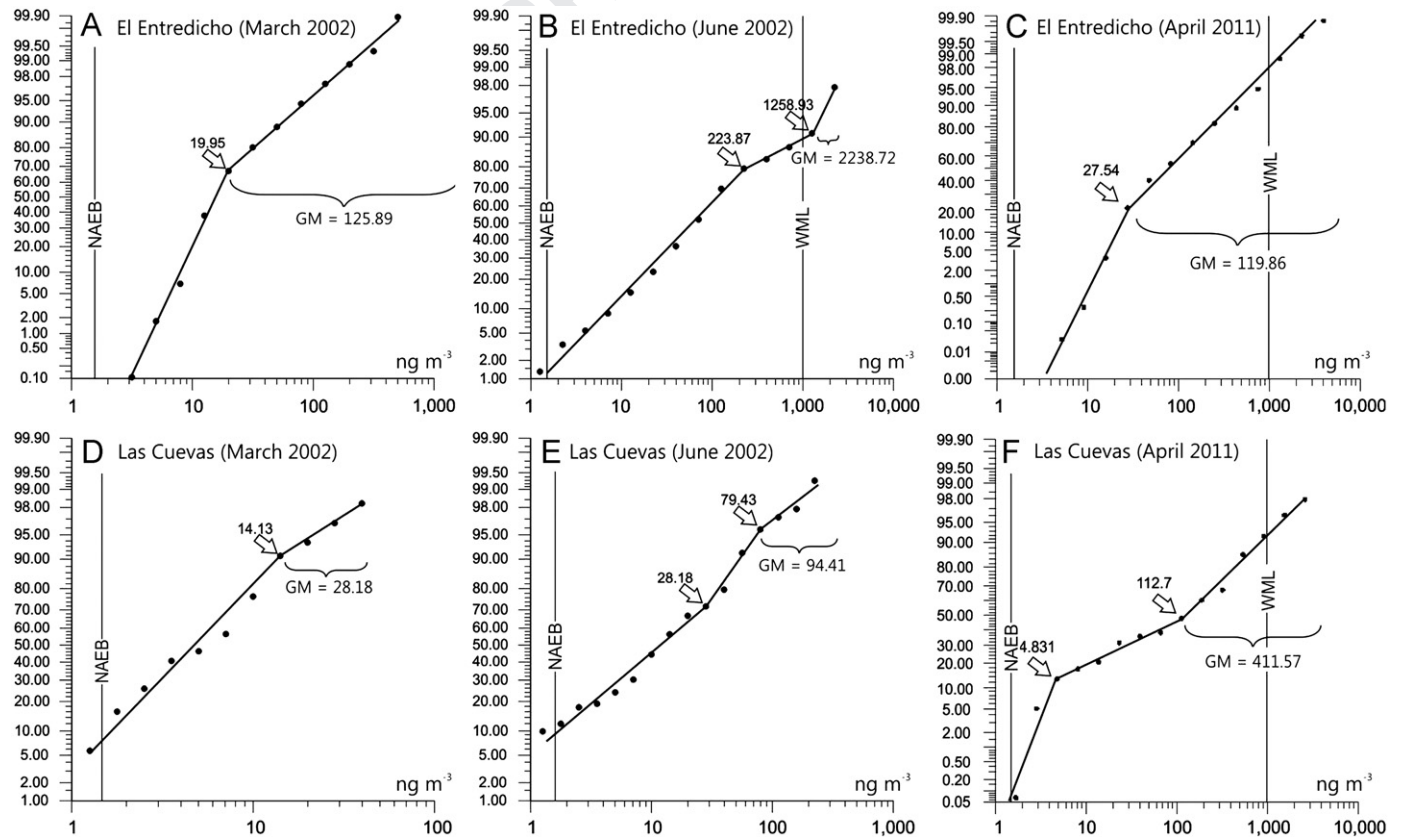


Fig. 4. Lepeltier graphics depicting distribution of normal and anomalous populations at (A–C) the inactive El Entredicho open pit mine and mineral dumps, during March 2002, June 2002 and April 2011; and (D–F) the Las Cuevas mine area during March 2002, June 2002 and April 2011. GM: geometric mean of the corresponding anomalous populations.

spring brings variable conditions in central Spain (it is said that in a single day one may observe the four seasons). In this regard, this extreme and sometimes puzzling meteorological variability results in more complex statistical scenarios, beyond the typical bimodal behavior (background—anomalous→background—transitional-anomalous), thus involving formation of a third, transitional data population.

Apart from the seasonal variation induced by a drastic change in light and temperature in central Spain, the other factor controlling the levels of GEM was provided by the chosen mining method. For example, the June anomalous population from the El Entredicho (open pit mine) starts at a value 63 times higher than the anomalous one from Las Cuevas (underground mine), which suggests that large-scale exposure of the ore, rather than the presence of waste dumps (they are present in both mines) accounts for most of the observed levels of atmospheric mercury. The rationale behind this idea is based on the following: as a sulfide ore body weathers, mercury is partly converted to the gaseous state (Carr et al., 1986); this phase disperses through the permeable rocks or cover, allowing gaseous mercury to be detected on the surface. However, sorption phenomena to oxide phases such as goethite (FeOOH) may prevent the escape of mercury into the atmosphere (Carr et al., 1986). This would explain why the blind ore of Las Cuevas yielded a much smaller mercury signal than the exposed ore body of El Entredicho. However, having said this, we should make it clear that regional surveys have important shortcomings that are derived from their intrinsic nature. Thus, while they allow inspection of large areas, the characterization of specific areas may be flawed (underestimated GEM concentrations) or missed completely if the affected surface is not large enough to be detected. For example, given that our regional studies were performed along roads, we did not enter the Las Cuevas installations and therefore the results may not reflect completely the nature of GEM emission at the site. That is the reason why we sequentially combined the regional and local scales to obtain a much clearer picture. We will return to the Las Cuevas case later in this paper.

The 2011 April survey was performed on the 28th of April, under clear skies and a mean temperature (10:00–17:00) of 20.9 °C. Two LUMEX equipments were used, one for the Almadén area and the second for the rest of the district. The results indicated that most of the district had GEM concentrations equivalent to those of 2002. However, at Almadén a drastic change was observed involving a drop in GEM concentrations to about 35 ng m⁻³ (Table 1), thus reflecting the effectivity of main waste dump restoration works. We examine this case in the following section. A comparison with the results from the previous surveys shows that the 2011 anomalous population (whole district) starts at much lower concentrations: 16 ng m⁻³ (Fig. 2C) as compared to 39.81 and 125.93 ng m⁻³

for the March 2002 and June 2002 surveys respectively (Fig. 2A and B). The analysis of data from the main source areas indicates an important decay in the anomalous population threshold for Almadén: 8.3 ng m⁻³ plus a transitional population between 8.3 and 24 ng m⁻³ for 2011 (Fig. 3C), against 316.23 and 630.98 ng m⁻³ for March and June 2002 respectively (Fig. 3A and B). Maxima and mean results (Table 1) confirm the important decay in GEM concentrations for the Almadén area. On the contrary, the storage and handling of liquid mercury at Las Cuevas in specially designed tanks resulted in an important increase in maxima and mean concentrations (2002 versus 2011 surveys) (Table 1). This is because in 2002 the mine was closed and the main atmospheric mercury source was the ore dump left in proximity to the mine until its reclamation in 2003. On the other hand, variations in GEM concentrations at Almadenejos and El Entredicho (Table 1) were of minor importance. This is curious considering the vast restoration works carried out at El Entredicho (restored waste dumps and flooding of the open pit) which apparently have not yielded the expected results regarding the lowering of mercury emissions.

4.2. The Almadén site: effects of waste dump restoration works

The restoration works carried out on the main waste dump of Almadén between 2006 and 2008 indeed lowered GEM emissions from the area. Our data are derived from 12 express surveys carried out in March 2003 (before restoration), between May and September 2006 (main restoration works involving slope modifications), and between September and October 2007 (while the dump was being covered with soil). Three additional surveys performed in 2010–2011 allowed inspection of the revegetated area. Although our express surveys were never identical, covering areas slightly different and under variable weather conditions, they nevertheless showed how GEM emissions increased during earth moving, and how these dropped to very low levels when the restoration works were completed (Fig. 5). Of particular interest for human health was the fact that for the first time since the industrial epoch, the post-restoration data indicated that GEM emission figures were well within safety conditions as defined by the ATSDR (1999) minimal risk level at 200 ng m⁻³, the USEPA (2012) reference for air concentration at 300 ng m⁻³, and even the WHO (2000) air quality guideline at 1000 ng m⁻³.

4.3. The Las Cuevas site: modeling mercury emissions and Tekran data

The modeling of mercury air emissions at Las Cuevas with the program ISC-AERMOD (Llanos et al., 2010) showed that whatever

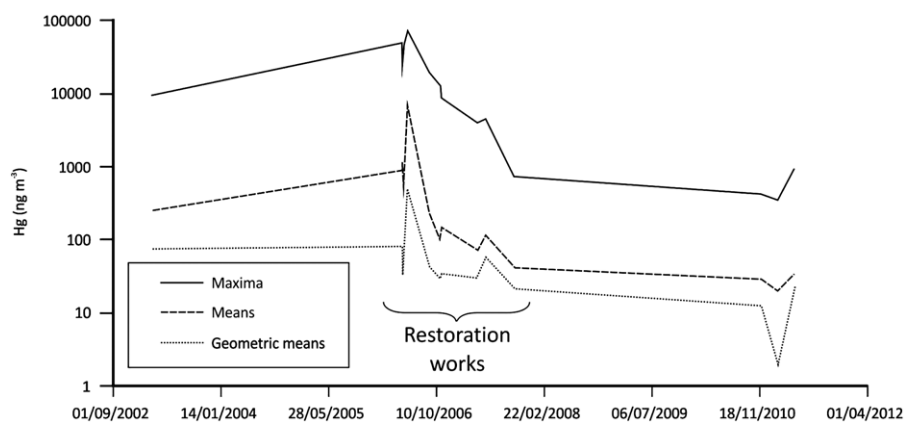


Fig. 5. Plot of means, geometric means and maxima mercury concentrations in the surroundings of the Almadén mine area, after the 15 local surveys carried out between March 2003 and April 2011.

the many interactions between soils, mineral dumps and the handling of mercury vessels were, the main impact by GEM emissions was restricted to a relatively small area surrounding the Las Cuevas complex. When the program was loaded with GEM emission, meteorological (temperature, solar radiation, direction and speed of winds; rain precipitation light hours) and soil use data, and high concentrations of mercury (above 1000 ng m^{-3}) were only predicted for a very short period of time (1 h). As the time factor increased to 24 h and up to a period of 11 months, there was a remarkable decrease in the plume size, which adopted a NW-SE elongated shape that was strongly controlled by the dominant winds. This comes out as a consequence of the progressive influence of winds in the model, which dilute the plume thus lowering the concentrations. As shown by Venkatram et al. (2004), although the AERMOD software accounts for wind properties, the PRIME algorithm neglects wind meandering (crucial in an area with variable topography such as Las Cuevas) and overestimates pollutant concentrations in the near-field modeling, that is, in the prediction of physical mixing processes involving mass advection and diffusion. If this is correct, then it is likely that long-term GEM contamination from Las Cuevas might be even less important than anticipated.

On the other hand, Tekran data for Las Cuevas (2007–2009) indicated GEM, RGM, and TPM mean_{2007–2009} concentrations of 226.1, 0.148, and 0.386 ng m^{-3} respectively, that is, largely above those from background areas from North America and Europe, with levels of 1.6, 0.04, and 0.06 ng m^{-3} respectively (Table 2). Light and higher temperatures made GEM concentrations steadily increase from winter to spring. However, the summer vacation period (all works cease at Las Cuevas) results in a decrease in GEM levels (Table 3 and Fig. 6A). Other factors influencing GEM concentration include enhanced air flow and turbulence during daylight resulting in improved pollutant removal whereas the night brings stable stratification conditions suppressing the removal of this species. This results in GEM highs during night

hours from 22:00 p.m. onwards. RGM and TPM also undergo a remarkable increase from winter to spring although for different reasons. For example, an anthropic control over emissions was noted for TPM, which increased during working hours from Monday to Friday due to traffic and mercury handling. On the other hand, RGM does not correlate with O_3 , therefore formation of this species could instead be related to the presence of halogen aerosols (e.g., Berg et al., 2003; Sigler et al., 2009). Thus, atmospheric mercury speciation at Las Cuevas comes as a consequence of combined natural and anthropic factors.

4.4. The metallurgical precincts ("cercos") of Huerta del Rey and Almadenejos

The Cerco Metalúrgico de Huerta del Rey (active before the 17th century) is also an old mining and metallurgical area, located immediately to the north of the Almadén urban area (Fig. 1B). At present the only relicts of that activity are ruins, and the rest of the old calcine dumps. The results from 22 surveys in the area between February 2010 and January 2011 indicate that maxima GEM concentrations are up to 2500 ng m^{-3} during summer and below 500 ng m^{-3} during winter (Table 3 and Fig. 6B).

On the other hand, the Cerco Metalúrgico de Almadenejos (CDA) is adjacent to the small village of the same name (Fig. 1C). Despite being connected to Almadén (13 km) and other towns by the regional road CR-424 there are plenty of reasons to say that Almadenejos is in the middle of nowhere, and as such, it has received little or no attention from an environmental point of view. The site is so unknown that only a few specialists on mercury in Spain could pinpoint its location on a map. This comes as a surprise, because after Almadén ceased to be the top environmental concern in the district, Almadenejos took the lead. At present, by far, and by any international standard, the CDA can be properly regarded as an environmental disaster area.

Table 2
Seasonal variations in mercury concentrations at Las Cuevas mine (MLC), Cerco Metalúrgico de Almadenejos (CMA) and Cerco Metalúrgico Huerta del Rey (CMHR) sites. Data from the 37 LUMEX surveys carried out between April 2007 and January 2011. GM: geometric mean. All data are in nanograms per cubic meter (ng m^{-3}).

MLC	Season	Spr 2007	Sum 2007	Aut 2007	Win 2007	Spr 2008	Sum 2008	Aut 2008	Win 2008	Spr 2009	Sum 2009	Aut 2009	Win 2009
	N	1	10	2	3	2	3	2	2	2	4	3	1
	Mean	74	101	55	130	111	107	74	86	70	206	90	43
	GM	52	46	17	43	69	44	30	26	18	31	26	12
	Max	274	2160	1074	2404	1708	6057	2742	2405	1068	9703	5194	456
CMA	Season	Win 2008		Spr 2009	Sum 2009	Aut 2009	Win 2009	Spr 2010	Sum 2010	Aut 2010	Win 2010		
	N			2	4	7	4	4	6	5	1		
	Mean			128	82	146	70	35	99	168	117	35	
	GM			32	20	28	18	14	20	25	22	8	
	Max			2428	3117	4264	1456	690	2904	4996	3929	557	
CMHR	Season							Win 2009	Spr 2010	Sum 2010	Aut 2010	Win 2010	
	N							2	4	6	6	4	
	Mean							22	33	80	33	18	
	GM							14	17	29	16	10	
	Max							145	807	2594	1415	310	

Table 3
Means and standard deviations of mercury species at Las Cuevas mine during 2007–2009. GEM: gaseous elemental mercury; RGM: reactive gaseous mercury; TPM: total particulated mercury. Data from background areas are from North America and Europe (AMAP/UNEP, 2008). All data are in nanograms per cubic meter (ng m^{-3}).

	Winter	Fall	Spring	Summer	Background areas
GEM	127.18 ± 164.22	242.23 ± 215.98	280.56 ± 392.37	223.72 ± 281.05	1.6
RGM	0.033 ± 0.067	0.084 ± 0.282	0.348 ± 0.506	0.080 ± 0.057	0.04
TPM	0.228 ± 0.451	0.422 ± 0.791	0.526 ± 1.017	0.401 ± 0.577	0.06

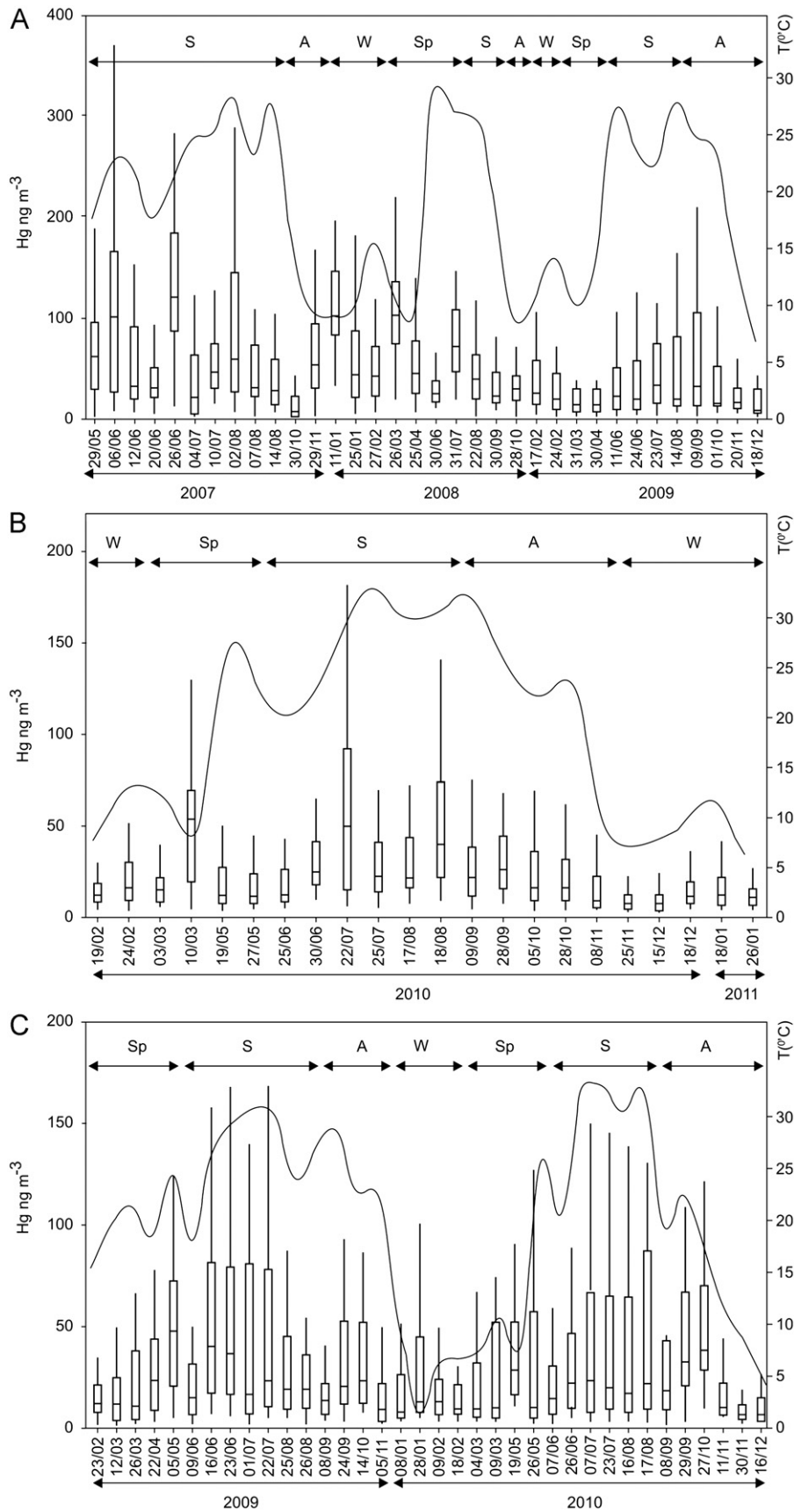


Fig. 6. Box-and-whisker plot of mercury concentrations and temperatures during the 35 local surveys carried out between May 2005 and December 2009 in Las Cuevas mine area (A), the 22 surveys carried out between February 2010 and January 2011 in the Huerta del Rey decommissioned metallurgical precinct (B), and the 36 surveys carried out between February 2009 and December 2010 in the Almadenejos decommissioned metallurgical precinct (C).

The Bustamante furnaces that operated between 1795 and 1864 left polluted soils with concentrations of up to $15,900 \mu\text{g g}^{-1}$ Hg (Martínez-Coronado et al., 2011). But the problem does not end here, because the soils induce strong GEM emissions. Llanos (unpublished) carried out 36 surveys between February 2009 and December 2010. The results indicate that GEM emissions are in turn controlled by seasonal variations, with maxima values reaching $4000\text{--}5,000 \text{ ng m}^{-3}$ during summer and minima concentrations below $1,000 \text{ ng m}^{-3}$ during winter (Table 3 and Fig. 6C).

4.5. Assessing risks and solutions

One of the main reasons for conducting environmental studies, particularly those on heavy metals, is the risk that these metals may pose to human health. In this regard the Almadén district leaves a number of good lessons concerning monitoring and assessment of potential and actual environmental risks. Soil Hg concentrations from 'noncontaminated areas' of the district are in the order of a few to tens of microgram per gram. One may say that these are ludicrous concentrations; however, compared to those from truly noncontaminated areas, in the range of $0.01\text{--}0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ Hg (Senesi et al., 1999), these figures are huge. Thus, from a purely geochemical point of view, one may argue that the whole district is a large geochemical anomaly of mercury. However, having said this, the question is, do these Hg_{soil} levels pose a risk to the human population? From a historical perspective the answer is a categorical no, which is understandable given the low

mobility and no bioavailability of the Almadén soils mercury species ($> 50\%$ are cinnabar particles). There are no medical precedents indicating that the inhabitants (other than those working or living in strongly polluted sites) have ever developed a medical syndrome related to mercury inhalation or ingestion. Thus, we must carefully choose our words to assess the past and present environmental hazards. For example, we should be clear enough stating that GEM emissions in the order of $0\text{--}40 \text{ ng m}^{-3}$ (background population for March 2002 survey) do not pose any danger. However, and here comes the main issue, the statistical treatment of data from the following survey (June 2002) indicated that the GEM range of the background population was in the range of $0\text{--}1259 \text{ ng m}^{-3}$. In this regard, the mere fact that we statistically call a population "background" does not imply that we are within safe environmental conditions, because part of the latter data fall within unacceptable levels as those indicated by the ATSDR (1999), USEPA (2012), and WHO (2000) safety standards. Thus, our first lesson concerns the statistical sense of "background", which although has a meaningful mathematical sense, can mislead (nevertheless) risk assessment (Figs. 7 and 8).

On the other hand, given that not "all" the measured concentrations of both Hg_{soil} and GEM can be attributed to industrial sources, part of the district 'background levels' must be derived from what we may call "natural contamination". This is the least one may expect from an area that was subjected to magmatic and metallogenic activity leading to intermittent mercury deposition during Silurian and Devonian time, i.e. a time-span of about 70 million years (Higuera et al., 2000). Nevertheless, these truly "background

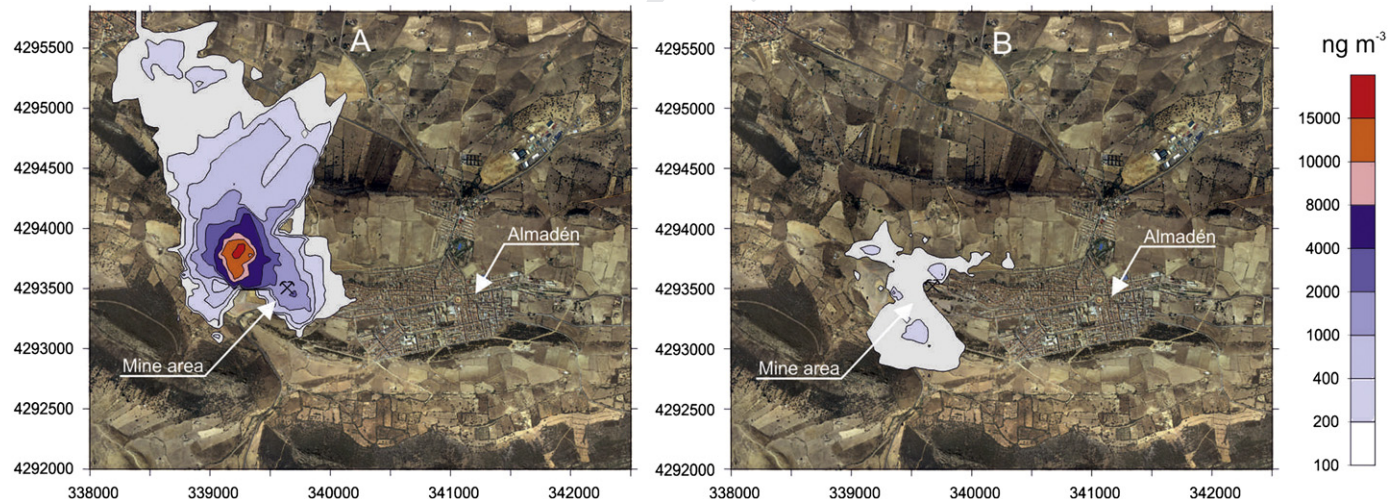


Fig. 7. GEM isocontents map in the Almadén mine area and surroundings, after the surveys carried out in May 2006 (A) and in October 2007 (B). Note that the main GEM source was the dump (located to the East of the mine area) in both cases. The shape of the GEM plume (to the north in A, to the south in B) depends on particular meteorological conditions, especially on wind speed and direction.

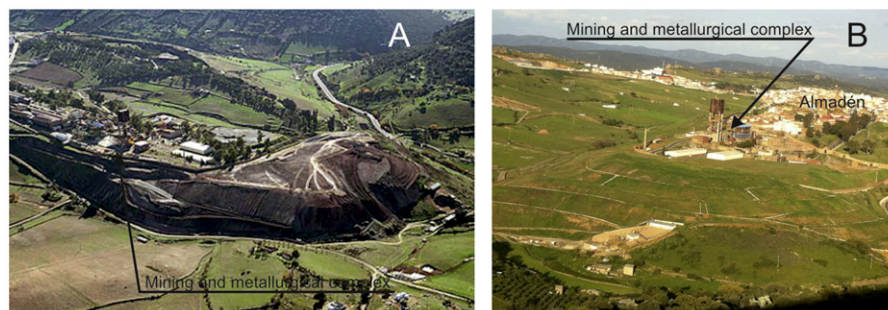


Fig. 8. The evolution of the Almadén mine main dump. A: before the dump reclamation started (2004); B: after the reclamation (May 2011). Note the proximity of the mine to the town area.

levels”, in the range of a few or tens of microgram per gram for Hg_{soil} or nanograms per cubic meter for GEM, are not to be regarded as potential environmental risks at the district scale.

Although this natural contamination did (and does) not pose a risk in the district, that related to the mining and metallurgical processing of the mercury ore left a disastrous legacy that in a few cases persists until present time. Underground mining and metallurgical roasting resulted in large GEM emissions in the order of tens of thousands of nanograms per cubic meter. In fact, as explained by Menéndez Navarro (1994) for the 18th and 19th centuries, the extent and seriousness of the health problems suffered by workers at the mine (mainly hydrargyrisms) led to repeated labor shortages, a problem which reached its peak in the second half of the 18th century. Thus, the major environmental concerns of Almadén regarding human health were to be found in the industrial activities. After the ceasing of mining and metallurgical activities in 2003, the main remaining GEM source was the old waste dump, still emitting GEM well above international reference levels. The restoration works caused severe pollution incidents during the two years of earth moving; however, the works eventually resulted in a dramatic drop in GEM emissions, leaving the town below ATSDR (1999), USEPA (2012), and WHO (2000) maxima acceptable levels.

4.6. What remains to be done and options for a sustainable future

Given that GEM emissions at Almadén have been dropped to acceptable levels, at the district scale we are left with only one major persistent environmental concern: the Cerco de Almadenejos site, where summer emissions surpass even the most restrictive WHO (2000) guidelines at 1000 ng m^{-3} . The problem of Almadenejos is aggravated because the local population lives adjacent to the old metallurgical precinct and livestock is freely raised within the ruins (Martínez-Coronado et al., 2011). In this regard, same as in the case of Almadén, the Cerco de Almadenejos requires immediate action regarding restoration. This could involve the removal of soils or their permanent capping to create an impermeable barrier. The latter procedure has many advantages (Evanko and Dzombak, 1997): (1) prevents water infiltration and therefore underground water contamination; (2) prevents gas emissions from the site; and last but not least, (3) eliminates risks associated with dermal contact and/or involuntary ingestion of contaminated soils, some of them containing highly toxic Hg species (Gray et al., 2004) with proven human toxicity (Gray et al., 2010).

Thus, restoration is the keyword here and brings us to the second and most important lesson: even truly disastrous areas such as the Almadén mining and metallurgical complex can be dealt with if money is invested in the “future” and land reclamation is done. We may not entirely agree with the procedures used to restore the old waste dump, but we do recognize that the works have returned Almadén to almost pre-industrial times, at least for the time being and where GEM emissions are concerned. Additionally, the restoration works at Almadén were part of a more ambitious plan involving conversion of the mine and metallurgical plant into an educational park for visitors.

Mining can aspire to compatibility with sustainable development if the exploitation of a mineral deposit gives rise to long-term benefits of the environmental and/or social and/or economic type, which in turn should equal or exceed the values that existed prior to exploitation (Amezaga et al., 2011). In this regard, we believe that MAYASA (the mining company) has set up the foundations for sustainability in an economically depressed area, by improving environmental conditions, providing jobs to old ex-miners in the educational park that otherwise would be on the doll, and creating economic expectatives for the town via educational tourism.

5. Conclusions

As shown by the studied case, years of almost constant monitoring provide a unique vision of contaminated sites. We have seen how in less than one decade GEM levels have fallen drastically in one of the most polluted sites of the world: the Almadén mining–metallurgical complex. The site is now under acceptable conditions for GEM emissions by any of the most important international reference safety standards (ATSDR, USEPA, WHO). It was first the ceasing of mining and metallurgical practices in 2003 and then the finalization of restoration works in the main waste dump (2008) that allowed return in GEM emissions to almost pre-industrial conditions. However, there is still work to be done in the district, and the old metallurgical precinct of Almadenejos should be the next step. GEM levels of up to $4000\text{--}5000 \text{ ng m}^{-3}$ at the site are totally unacceptable by any local or international standard.

Uncited references

Sánchez-Martín (1924).

Acknowledgments

This study has been partly funded by the European LIFE—Environment programme through project MERSADE (LIFE06 ENV/ES/PREP/03), as well as by the Spanish Ministry of “Economía y Competitividad” through Project CGL2009-13171-C03-01, and by Castilla-La Mancha Regional Government “Consejería de Educación” Project PII109-0142-4389.

References

- Abbott, M.L., Lin, C.-J., Martian, P., Einerson, J.J., 2008. Atmospheric mercury near Salmon falls creek reservoir in southern Idaho. *Appl. Geochem.* 23, 438–453.
- Amezaga, J., Rötting, T., Younger, P., Nairn, R.W., Noles, A.J., Oyarzún, R., Quintanilla, J., 2011. A rich vein? Mining and the pursuit of sustainability. *Environ. Sci. Technol.* 45, 21–26.
- AMAP/UNEP, 2008. Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Program/UNEP Chemical Branch, <<http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/MercuryPublications/GlobalAtmosphericMercuryAssessmentSourcesEm/tabid/3618/Default.aspx>> 159 pp.
- ATSDR, 1999. Toxicological Profile for Mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S., <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.html>>, (accessed 04.12).
- Berg, T., Sekkesæter, S., Steinnes, E., Valdal, A.K., Wibetoe, G., 2003. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Sci. Total Environ.* 304, 43–51.
- Billings, Ch., Matson, W.R., 1972. Mercury emissions from coal combustion. *Science* 176, 1232–1233.
- Carr, G.R., Wilmshurst, J.R., Ryall, W.R., 1986. Evaluation of mercury pathfinder techniques: base metal and uranium deposits. *J. Geochem. Explor.* 26, 1–117.
- Castillo Cuacés, W.O. Mercurio En Suelos Del Sector De La Mina La Nueva Concepción, Distrito Minero de Almadén (España). M.Sc. Thesis, Universidad Complutense, unpublished 45 pp.
- Esbrí, J.M., Bernaus, A., Avila, M., Kocman, D., García-Noguero, E.M., Guerrero, B., Gaona, X., Alvarez, R., Perez-Gonzalez, G., Valiente, M., Higuera, P., Horvat, M., Loredo, J., 2010. XANES speciation of mercury in three mining districts—Almadén, Asturias (Spain), Idria (Slovenia). *J. Synchrotron. Radiat.* 17, 179–186.
- EUR-Lex, 2005. Access to European Union Law. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament—Community Strategy Concerning Mercury [SEC (2005) 101], <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52005DC0020:EN:NOT>>.
- European Union, 2006. LIFE News. LIFE Unit, Directorate General Environment, European Commission, No. 11/06, <<http://81.188.27.167/environment/life/news/lifeflash/lifeneews1106.htm>, April 2012.>.
- Evanko, C.R., Dzombak, D.A., 1997. Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, <<http://www.cluin.org/download/toolkit/metals.pdf>>, (accessed 04.12) 61 pp.
- Fernández-Patier, R., Ramos-Díaz, M.C., 2011. Informe del Ejercicio de Intercomparación de Mercurio Gaseoso total en aire ambiente “IN SITU” (año 2011).

- Ined. Report, Instituto de Salud Carlos III, Centro Nacional de Sanidad Ambiental, Área de Contaminación Atmosférica. Ministerio de Economía y Competitividad, España, 7 pp.
- 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). *Atmos. Environ.* 32, 3897–3904.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4285–4292.
- Gray, J.E., Plumlee, G.S., Morman, S.A., Higuera, P.L., 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. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4782–4788.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Austin, K., Coolbaugh, M., Vette, A., Zhang, H., 2000. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Sci. Total Environ.* 259, 61–71.
- Gustin, M.S., Biester, H., Kim, C.S., 2002. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmos. Environ.* 36, 3241–3254.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J., 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Appl. Geochem.* 23, 482–493.
- Hall, B.D., Olson, M.L., Rutter, A.P., Frontiera, R.R., Krabbenhoft, D.P., Gross, D.S., Yuen, M., Schauer, J.J., 2006. Atmospheric mercury speciation in Yellowstone National Park. *Sci. Total Environ.* 367, 354–366.
- Herrera Jimenez, E.A. Mercurio en aire y líquenes (*Evernia prunastri*) en el sector de la mina La Nueva Concepción, distrito minero de Almadén (España). M.Sc. Thesis, Universidad Complutense, unpublished 43 pp.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D., 2000. Palaeozoic magmatic-related hydrothermal activity in the Almadén syncline (Spain): a long-lasting Silurian to Devonian process? *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.)* 109, 199–202.
- 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. *J. Geochem. Explor.* 80, 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. *Sci. Total Environ.* 356, 112–124.
- ISO/IEC Guide 43-1, 1997. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons Part 1: Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing. <http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnum=27216> (accessed 04.12).
- Kocman, D., Horvat, M., 2011. Non-point source mercury emission from the Idrija Hg-mine region: GIS mercury emission model. *J. Environ. Managem.* 92, 2038–2046.
- Landis, M.S., Keeler, G.J., 2002. Atmospheric mercury deposition to lake Michigan during the lake Michigan mass balance study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4518–4524.
- Lepeltier, C., 1969. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.* 64, 538–550.
- Limpert, E., Stahel, W.A., Abbot, M., 2001. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. *Bioscience* 51, 341–352.
- 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. *Sci. Total Environ.* 408, 4901–4905.
- Llanos, W. Modelización De Las Emisiones De Mercurio Gaseoso A La Atmosfera En El Distrito Minero De Almadén (Provincia de Ciudad Real). Ph.D. Thesis, Universidad Complutense, Madrid, Spain, unpublished 264 pp.
- Llanos, W., Kocman, D., Higuera, P., Horvat, M., 2011. Mercury emission and dispersion models from soils contaminated by cinnabar mining and metallurgy. *J. Environ. Monitor.* 13, 3460–3468.
- Lyman, S.N., Gustin, M.S., 2008. Speciation of atmospheric mercury at two sites in northern Nevada, USA. *Atmos. Environ.* 42, 927–939.
- 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 1861 AD) and surrounding areas. *J. Geochem. Explor.* 109, 70–77.
- Menéndez Navarro, A., 1994. Medical attention for the miners of Almadén in the 18th and 19th century. *Quad. Int. Stor. Med. Sanita* 3, 51–69.
- Pacyna, J.M., Munch, J., 1991. Anthropogenic mercury emission in Europe. *Water Air Soil Pollut.* 56, 51–61.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2001. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut.* 137, 149–165.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40, 4048–4063.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., Steenhuisen, F., Maxson, P., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499.
- Peterson, C., Gustin, M., 2008. Mercury in the air, water and biota at the great salt lake (Utah, USA). *Sci. Total Environ.* 405, 255–268.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964.
- Poissant, L., Pilote, M., Beauvais, C., Constant, P., Zhang, H.H., 2005. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hgp) in southern Québec, Canada. *Atmos. Environ.* 39, 1275–1287.
- Sánchez-Martín, G., 1924. Estudio médico del hidrargirismo en las Minas de Almadén. *Revista Minera, Madrid* 89 p.
- Senesi, G.S., Baldassare, G., Senesi, N., Radina, B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 39, 343–377.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A., 2004. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.* 85, 473–485.
- Sigler, J.M., Mao, H., Talbot, R., 2009. Gaseous elemental and reactive mercury in southern new Hampshire. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1929–1942.
- Slemr, F., 1996. Trends in atmospheric mercury concentrations over the Atlantic ocean and at wank summit, and the resulting constraints on the budget of atmospheric mercury. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, 21. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 33–84.
- Tekran, 2012. Tekran 2537 CVAFS Automated Ambient Air Analyzer. Tekran Products—Ambient Air, <<http://www.tekran.com/products/ambient-air/tekran-model-2537-cvafs-automated-mercury-analyzer/>> (accessed 04.12).
- USEPA, 2012. Mercury Response Guidebook—Section 3. Mercury Releases and Spills, Environmental Protection Agency, U.S., <http://www.ert.org/products/mercury_response_guide/section3.pdf>, (accessed 04.12) 13 pp.
- Venkatram, A., Isakov, V., Yuan, J., Pankratz, D., 2004. Modeling dispersion at distances of meters from urban sources. *Atmos. Environ.* 38, 4633–4641.
- Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gärdfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G., 2001. Atmospheric mercury distribution in northern Europe and in the mediterranean region. *Atmos. Environ.* 35, 3019–3025.
- WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications European Series 91, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 288 pp.

Distribution of Gaseous Hg in the Mercury Mining District of Mt. Amiata (Central Italy): a Geochemical Survey Prior the Reclamation Project. (Aceptado con revisión menor).

Distribution of Gaseous Hg in the Mercury Mining District of Mt. Amiata (Central Italy): a Geochemical Survey Prior the Reclamation Project

Orlando Vaselli^{a,b,*}, Pablo Higuera^c, Barbara Nisi^d, José María Esbrí^c, Jacopo Cabassi^a, Alba Martínez-Coronado^c, Franco Tassi^{a,b}, Danielle Rappuoli^e

^a *Dipartimento di Scienze della Terra, Via G. Pira, 4, 50121 Firenze (Italy)*

^b *CNR-IGG Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via G. Pira, 4, 50121 Firenze (Italy)*

^c *Instituto de Geología Aplicada, Laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados, Universidad de Castilla-La Mancha, 13400 Almadén (Ciudad Real) Spain.*

^d *CNR-IGG Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via Moruzzi 1 –56124 Pisa (Italy)*

^e *Unione dei Comuni Amiata-Val D'Orcia, Via del Colombaio, 98 - 53023 Gallina, Castiglion d'Orcia, Siena (Italy)*

* *Corresponding author. Email address: orlando.vaselli@unifi.it; Tel: +390552756289; Fax: +39055284571*

ABSTRACT

The Mt. Amiata volcano is the youngest and largest volcanic edifice in Tuscany (central-northern Italy) and is characterized by a geothermal field, exploited for the production of electrical energy. In the past Mt. Amiata was also known as a world-class Hg district whose mining activity was mainly distributed in the central-eastern part of this silicic volcanic complex, and particularly in the municipality of Abbadia San Salvatore. In the present work we report a geochemical survey on Hg⁰ measurements related to the former mercury mine facilities prior the reclamation project. The Hg⁰ measurements were carried out by car for long distance regional surveys, and on foot for local scale surveys by using two LUMEX (915+ and M) devices. This study presents the very first Hg⁰ data obtained with this analytical technique in the Mt. Amiata area. The facilities related to the mining areas and structures where cinnabar was converted to metallic Hg are characterized by high Hg values (>50,000 ng m⁻³), although the urban center of Abbadia San Salvatore, few hundreds meters away, does not appear to be receiving significant pollution from the calcine area and former industrial edifices, all the recorded values being below the values recommended by the issuing Tuscany Region authorities (300 ng m⁻³) and in some cases approaching the Hg background levels (3-5 ng m⁻³) for the Mt. Amiata area.

Keywords: Mt. Amiata, Atmospheric mercury, Continuous Hg measurements, Mercury atmospheric sources.

INTRODUCTION

The Mt. Amiata (1,770 m a.s.l.) linear silicic complex, consisting of mafic enclaves-bearing dacitic, rhyodacitic and olivine-latic rocks, is located in southern Tuscany (Central Italy, Fig. 1) and was formed between 300 and 190 ka (Ferrari et al., 1996). The remnants of this volcanic activity, likely related to the emplacement of a magmatic body in the Pliocene (e.g. Acocella, 2000 and references therein), are presently expressed by the hydrothermal emergences that mainly discharge in the north-eastern and south-western sectors of Mt. Amiata (e.g. Minissale et al., 1997; Frondini et al., 2009; Tassi et al., 2009). The many thermal springs, travertine deposits and gas vents represent an attraction for researchers and tourists (Vaselli et al., 2011). Furthermore, two bi-phasic geothermal reservoirs are hosted at the depth between 500 and >3,000 m at Piancastagnaio (Fig. 1) and Bagnore (SW of Mt. Amiata), and used for the production of electrical energy by ENEL (National Energy for Electric Energy).

Another peculiarity of this area is the Hg-Sb metallogeny similar to that characterizing the whole Tuscany region. According to Tanelli (1983), Dini et al. (1995, 2001) and Regoli and Berni (2001), the genesis of these ore deposits is related to a complex process of mobilization of Sb and Hg from Paleozoic phyllites in the Late Oligocene–Early Miocene, whilst in the Pliocene-Pleistocene, antimony and mercury suffered a second mobilization that has produced in the Mt. Amiata the world-class epithermal deposits. This mobilization/deposition process is still active (Morteani et al., 2010). The ore-bearing fluids likely percolated through faults planes that acted as structural conduits. These normal fault zones functioned as connectors of two Pleistocene-Holocene left-lateral transtensional shear zones (Brogi et al., 2011).

Mercury in the Mt. Amiata mining district occurs as cinnabar (HgS) and was exploited since the Etruscan times (e.g. Strappa, 1977; Barghigiani and Ristori, 1994, Ferrara et al., 1991). However, it is in the second half of 1800 that the production of mercury abruptly increased and in 1925 more of the 50% of mercury worldwide was provided by the Mt. Amiata mining area (Cipriani and Tanelli, 1983) and about 70 % of it was from the Abbadia San Salvatore district. Ferrara et al. (1998) reports that from 1860 to 1980, when all Hg mines were definitively closed, more than 100,000 tons of Hg were produced in the Mt. Amiata mining district and it was classified as the 4th largest producing district in the world (Rimondi et al., 2012 and references within).

Areas in active and inactive mining extraction of Hg significantly contribute to the dispersion of this toxic element in the environment. The extraction of liquid mercury from cinnabar is generally carried out in retort or rotary furnaces where the reaction with O₂ produces sulfur dioxide, as follows:



At temperatures higher than 350 °C, mercury tends to vaporize and then it is condensed into its natural liquid state at room temperature. A further distillation at slightly higher temperatures favors the removal of the eventual remaining impurities. As a consequence, Hg mining areas may affect the territory where the extraction, preparation, heating and condensation processes are occurring, enhancing environmental concerns. Pollution can be derived by mine-waste calcines, usually containing high contents of Hg ($>1000 \text{ mg kg}^{-1}$; Gosar et al., 1997; Rytuba, 2000; Rytuba et al., 2001; Gray et al., 2002, 2004; Gray, 2003; Loredó et al., 2003; Zhang et al., 2004; Navarro et al., 2009) and related to unconverted cinnabar and formation of metacinnabar, HgO and other Hg salts (e.g. Kim et al., 2003; Gray et al., 2010 and references within) that interact with meteoric waters. Consequently, stream sediments and running waters from mercury mining systems are usually affected by significantly high Hg concentrations, e.g. Hines et al., 2000; Gray et al., 2002; Gray, 2003; Higuera et al. (2006); this issue; Qui et al. (2009), Rimondi et al. (2012). In these sites inorganic mercury can be converted to methyl-Hg (Boening, 2000): the toxic form of mercury to the living organisms. Aquatic biota has the capability to bioconcentrate methyl-Hg up to 104 to 107 times (Stein et al., 1996). It is also important to consider that time and soil inactivity may lead drastic reduction of Hg emissions (Higuera et al., 2012).

The Total Gaseous Mercury (TGM) is represented by the sum of anthropogenic and natural Hg emissions and related to elemental gaseous mercury (GEM) and gaseous oxidized mercury (GOM), while the solid component is named particulate bounded mercury (PBM) (e.g. Fu et al., 2012). GEM is the most abundant form of Hg in the atmosphere ($>95\%$), GOM and PBM being promptly deposited, due to its elevated stability and volatility and low solubility with a residence time of about 0.5-2 years (Schroeder and Munthe, 1998; Lindberg et al., 2007). In active and abandoned mining areas, GEM may achieve high concentrations, being derived by: i) contaminated terrains (e.g. Kocman et al., 2011), ii) metallurgic processes (e.g. Wilson et al., 2006); iii) abandoned mine structures and complexes (e.g. Grönlund et al., 2005) and iv) remnants of the industrial production of Hg (e.g. Hylander and Meili, 2003).

In Abbadia San Salvatore the mining activity was developed in a surface of about 65 ha and includes about 90 edifices and mining structures. A reclamation project was submitted to the Tuscany Region authorities and the very first actions, mainly related to the removal of old asbestos-bearing roofs, have started in 2011. However, the Hg-polluted areas are still to be cleaned.

In this paper we present new original data on atmospheric mercury in the former Hg mining (outdoor and indoor) area of Abbadia San Salvatore and surrounding (urban and woodland) zones including some sites where thermal water and gas discharges occur. The main goals are those to: i) up-to-date and widen the atmospheric Hg data provided by Ferrara et al. (1998) by using for the

first time in this area portable gaseous Hg analyzers for continuous mode measurements and ii) provide contour maps in the Abbadia San Salvatore urban and mining areas that may be used prior the reclamation project.

STUDY AREA

Mt. Amiata is the most recent and the largest volcanic apparatus of the Tuscan Magmatic Province (e.g. Conticelli et al., 2004) hosting two geothermal reservoirs in the carbonate–evaporite formations (200–230 °C) at the depth of 500-1,000 m and in the metamorphic basal complex (up to 350 °C) at depth >3,000 m. The high heat flow is likely due to a magmatic body located about 6–7 km below sea level and not completely cooled down that has produced a negative Bouguer anomaly and an uplift of about 1,000 m of the surrounding Neogene sediments (Sestini, 1932; Gianelli et al., 1988). Hydrothermal circulation typifying the NE and SW parts of the Mt. Amiata volcanic complex is mainly characterized by Ca-SO₄ thermo-mineral waters and CO₂(H₂S)-rich gas discharges (Minissale et al., 1997).

The town of Abbadia San Salvatore was the most important site of exploitation of cinnabar and production of Hg in the whole Mt. Amiata Hg district. It is located in the eastern flank of the volcano. The exploited ore had a content of 0.6 to 2.0 weight % of Hg and was extracted up to the depth of 400 m. Liquid mercury was produced after the ore mineral was dried, crushed and roasted at 650-700 °C from which it was condensed and then bottled. The roasting process was carried out with shaft Spirek and Cermak-Spirek furnaces, later replaced by tower furnaces connected to Cermak condensers and rotating furnaces (Gould and Pacific and Nesa). Part of Hg was also used for pigments and bottling and pigment production were carried out indoor (e.g. Bellander et al., 1998).

After the closure of the Hg mining activity, in the nineties the owner of the mining concession (E.N.I.: National Agency for Hydrocarbons, AGIP Division) produced a series of documentation for the reclamation of the Hg extraction and processing areas. In 2008, an agreement between E.N.I. and the municipality of Abbadia San Salvatore was signed in order to transfer the ownership of the reclamation to the public agency. One of the main aims of the agreement is that to address the remediation to an environmentally rehabilitation of the mining areas and buildings for museum purposes and public green. However, the cessation of the mining activities, which occurred without a scheduled basis, has left the decontamination issue open. Beside the mounds of mine tailings and calcines, mostly located at Le Lame (Fig. 1), there are mining structures around which more or less important quantities of metallic mercury have remained and are still to be eliminated.

In March 1995 the authorities of the Tuscany Region issued a regulation for the recovery of

those areas characterized by mining and/or metallurgical processing. The Italian legislation, including the Legislative Decree 152/2006, did not repeal the regional laws, which were further developed and updated in the subsequent years, i.e. 1998, 1999 and 2004. In particular, regional decrees state that the concentration of mercury above contaminated soils has to be $<300 \text{ ng m}^{-3}$. It is worthwhile to mention that the Regional Decree n. 1447 (23rd of November, 1998) assesses that at the end of the remediation in any outdoor and indoor sites a concentration of $\text{Hg}^0 <300$ (at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ and at 100 cm above the ground) and <500 (at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ and at 150 cm above the ground) ng m^{-3} , respectively, should not be exceeded.

In this respect, periodical measurements of GEM are necessary to proceed with the remediation since if the concentration limits are not overcome in some edifices and/or areas, no interventions are to be adopted, thus, allowing the financial resources to be allocated for the restoration of the most critical situations such as those expected in the edifices containing the furnaces and condensers.

SAMPLING SITES AND ANALYTICAL METHODS

As previously stated, GEM measurements were carried out in May 2011 and were mainly concentrated in the Abbadia San Salvatore mining site and in the hydrothermal area of Bagni San Filippo (Fig. 1) due to the conspicuous presence of thermal springs and dry gas vents (Froncini et al., 2009; Tassi et al., 2009). In the former site, an atmospheric Hg survey was also carried out inside the main edifices including the previous headquarters, dressing rooms, mechanical and electrical rooms, drying rooms, furnace buildings and other shelters and facilities. For comparison, Hg^0 measurements were also conducted in two other mining areas (Siele and Morone) of Mt. Amiata that are located in the southern part of the volcanic edifice (Fig. 1).

Since the anomalous concentrations of mercury are not expected to be located only where the “quicksilver” was cultivated, transects along adjacent and external areas of the former mining zone were performed. Similarly, in order to verify whether gaseous mercury was reaching the town of Abbadia San Salvatore, located just few tens of meters south of the mining site, records of atmospheric mercury were also carried out in the urban area. Finally, GEM was also determined by car for long distance Hg^0 surveys from Abbadia San Salvatore to Bagni San Filippo and to the old mining area of Morone (Fig. 1) passing close of the geothermal plant of Piancastagnaio, respectively.

Measurements of elemental mercury in air were performed using two portable Lumex (915+ and M) analyzers for continuous GEM measurements. Analyzer operation is based on differential

atomic absorption spectrometry using high-frequency modulation of light polarization (ZAAS-HFM) (Sholupov et al., 2004). The detection limit of the instrument for ambient air, industrial and natural gases is 2 ng m^{-3} at a flow rate through the instrument of 20 L min^{-1} . The accuracy of the method is 20% (Sholupov and Ganeyev, 1995). Application of Zeeman background correction and a multipath analytical cell provide high selectivity and sensitivity of measurements. The instrument allows determination of Hg in air directly with an ultra low detection limit in real time. This detection limit is governed by shot noise and equals $\text{CaDL} = 2 \text{ ng m}^{-3}$ (average measuring time = 5 seconds) and $\text{CaDL} = 0.3 \text{ ng m}^{-3}$ (average measuring time = 30 seconds) for mercury determination in air. The dynamic range covers four orders of magnitude ($2\text{-}50,000 \text{ ng m}^{-3}$). The real time measurements were made with visualization of the process on a digital display. On-line data recording was made by connecting the instrument to a lap-top computer. The whole process was completed in the field with geographic location of single data using a GPS. The statistical treatment of data was made using MINITAB 15.0, whereas the spatial distribution was plotted via SURFER 9.0.

At field scale the LUMEX-based measurement surveys were carried out in three different ways:

- Express surveys. Performed by using an automobile, with GPS control for each analysis position. The areas to cover were previously planned and all the local roads and tracks to cover the whole area with discrete sections were used during the surveys;
- Area network surveys. Consisting in measurements in a predetermined array of sites close to one of the described source areas, repeated at variable time intervals;
- Fixed point surveys. The device was located in a point of interest (close to the Nesa furnaces) for a predetermined time span, recording variations each 30 seconds.

Meteorological data were collected by using a “Davis Vantage Vue” station. This fully automatic equipment records data of temperature, humidity, wind velocity and direction and solar radiation.

RESULTS

During the survey 35,598 measurements of atmospheric mercury were produced. The results are summarized in the logarithmic histogram of Fig. 2, while in Table 1 some statistical parameters, divided according to the different studied areas (Fig. 1), are reported. Generally speaking, the average value (325 ng m^{-3}), which includes both indoor and outdoor measurements, is slightly higher than that expected for Hg outdoor values if the Tuscany regulation is taken into account. The

median value corresponds to 18 ng m^{-3} and does not coincide with the geometric mean (31 ng m^{-3}). At least, four possible subpopulations can be recognized and are separated by threshold values of 40, 160, 500 and $1,260 \text{ ng m}^{-3}$ and likely derived by the large concentration differences encountered in the investigated sites. As expected, the highest Hg values are indeed found at ASMA (Abbadia San Salvatore Mining Area), SMA (Siele Mining Area), MMA (Morone Mining Area) where atmospheric Hg concentrations are up to 21,320, 8,159 and $18,461 \text{ ng m}^{-3}$, respectively, although it is worthwhile to mention that inside and close to the furnace and condenser areas, where 0.1 to 0.3 m wide pools of liquid Hg were observed, the portable Hg devices were saturated, indicating values $>50,000 \text{ ng m}^{-3}$.

Mercury concentrations in the surrounding areas close to the former mining plants and downtown Abbadia San Salvatore achieved values similar to those recorded inside the decommissioned mining zones, although when the urban perimeter of Abbadia (ASSU in Table 1) is considered Hg^0 values were always $<100 \text{ ng m}^{-3}$. Interestingly, the Bagni San Filippo hydrothermal area showed low Hg concentrations, the highest value being 67 ng m^{-3} , whilst the average was 12 ng m^{-3} . Comparable values were recognized during express measurements in the road itineraries from Abbadia San Salvatore to Siele and Morone mining areas (RIASM in Table 1), i.e. average value: 13 ng m^{-3} , with the highest concentrations up to 130 ng m^{-3} , and to Bagni San Filippo, respectively. As mentioned, Hg measurements were also conducted inside the buildings (including those where cinnabar was roasted and liquid Hg was condensed and stored) of the mining area where highly variable concentrations were observed.

In Fig. 3 a schematic map of the buildings where Hg^0 was analyzed is reported. Each color is referred to a specific interval of Hg concentrations and it was derived by hundreds of measurements carried out in each floor and/or room. Setting aside three buildings where Hg concentrations were characterized by values $<200 \text{ ng m}^{-3}$, 5 sites have GEM between 200 and $1,000 \text{ ng m}^{-3}$, including the Mining Museum ($\text{Hg}^0 = 625 \text{ ng m}^{-3}$), where cinnabar specimens and liquid mercury are stored, and 2 buildings are between 1,000 and $2,000 \text{ ng m}^{-3}$ and 2,000 and $5,000 \text{ ng m}^{-3}$, respectively. Eventually, the buildings containing the furnaces and the condensers had values that were comprised between 5,000 and $10,000 \text{ ng m}^{-3}$ and $>10,000 \text{ ng m}^{-3}$. Such high concentrations are likely related to the presence of cinnabar-bearing rocks and liquid Hg still dropping from the old condenser devices.

On May 11, 2011, one of the portable instrumentations was left recording Hg concentrations in continuous for about 5.5 hours (from 9.18 to 14.38 local time, +2h with respect to GMT) inside the reclamation area close to the Nesa furnaces, i.e. where ore material was roasted (Fig. 4). Arithmetic and geometric average concentrations were of 2,710 and $1,470 \text{ ng m}^{-3}$, respectively,

although the highest recorded value was of 29,841 ng m⁻³. As indicated by the mobile average of Hg, corresponding to 30 seconds, an enhancement of Hg concentrations as the solar radiation increases was observed, due to the volatility of Hg that increases with temperature, whereas a certain periodicity for the measured values can be attributed to wind oscillations.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

It is a matter of fact that the Mt. Amiata area is characterized by an anomalous concentration of gaseous mercury due to the presence of ore mineralizations, former mining areas and geothermal plants. Many are the investigations carried out in different matrices such fishes (e.g. Bacci and Renzoni, 1973; Ferrara et al., 1991; Rimondi et al., 2012), plants (e.g. Ferrara et al., 1991; Bacci et al., 1994; Loppi, 2000; Loppi and Bonini, 2001), soils (e.g. Ferrara et al., 1991; 1997); stream sediments (e.g. Rimondi et al., 2012 and references therein) and waters (e.g. Ferrara et al., 1991; Rimondi et al., 2012). However, Hg data in the atmosphere surrounding the Mt. Amiata areas are relatively scanty and mainly related to the presence of As and Hg released from the geothermal plants that are located south of Abbadia San Salvatore (e.g. Ferrari et al., 1998 and references therein).

According to Ferrara et al. (1991), the very first reliable data of Hg levels in the atmosphere of Mt. Amiata are due to Ferrara et al., 1982 and Breder et al., 1983. More recently, Breder and Flucht (1984), Edner et al. (1993), Ferrara et al. (1998) and Bacci et al. (2000) have provided atmospheric Hg data close to both the geothermal plants and the mining areas of Abbadia San Salvatore, Siele and Morone. According to their data, obtained by sucking air on gold traps at a constant flow rate (0.5-1 L min⁻¹) after which the amalgamated Hg was electrothermally desorbed and determined by AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry) (e.g. Edner et al., 1993; Ferrara et al., 1988), the Hg concentrations in Abbadia San Salvatore area were recorded to be up to 1,500 ng m⁻³ above the roasted cinnabar banks located at Le Lame, north of the mining area of Abbadia San Salvatore (Fig. 1).

The application of a time-saving instrumentation such as the ZAAS-HFM is able to produce reliable data, highly comparable with those produced by CVAFAS (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry), e.g. Kim et al. (2006); Aiuppa et al. (2007), allowing to investigate outdoor and indoor areas by acquiring a large number of concentrations that can statistically be treated, thus providing a substantial improvement with respect to the previous studies.

The new data presented in this work provide a better detail of the distribution of the

gaseous mercury in the mining area of Abbadia San Salvatore, although limited to a defined period of time (May 2011) and highlight that the atmospheric mercury concentrations, particularly in those buildings still containing cinnabar and/or liquid Hg, are much higher than those previously recorded (up to $>50,000 \text{ ng m}^{-3}$) and that most of buildings have concentrations that abundantly overcome the limit values recommended by the local regulations in terms of outdoor (up to 300 ng m^{-3} and indoor (up to 500 ng m^{-3}) Hg levels (Fig. 3).

According to Ferrara et al. (1998), mercury background values for Mt. Amiata can be referred to $3\text{-}5 \text{ ng m}^{-3}$; however, these values are only partially achieved in the studied area as shown by the express surveys such as those carried out between Abbadia San Salvatore and Bagni San Filippo (Fig. 5) and between Abbadia San Salvatore and Morone mine (Fig. 6). In the former case, the background values are rarely maintained since Hg concentrations are between 10 and 68 ng m^{-3} . As previously mentioned, in the Bagni San Filippo area CO_2 -rich dry gas vents, thermal water discharges, fossil and active travertine deposits and a thermal spa are present. It is highly likely that the significant increase of mercury as the village of Bagni San Filippo was approached can be referred to the presence of such thermal manifestations. After the village, mercury contents tend to slightly decrease and once again an increment is observed as we entered in the area where the largest gas emissions (Tassi et al., 2009) are encountered. To our best knowledge, no direct measurements in the gas discharges from this area are available but it can be speculated that the source of GEM can be related to these manifestations, also taking into account that nearby a Hg mine (the Pietrineri mine) was active until the seventies and, presently, the main entrance is cemented and two tubes (about one inch each in diameter) were inserted to favor the discharge into the air of the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ -rich gas phase filling the mine (Vaselli et al., 2006).

The Abbadia San Salvatore-Morone express survey has shown a different pattern with respect to that of Abbadia San Salvatore-Bagni San Filippo. The concentrations of atmospheric Hg are indeed in the same order of magnitude of the background values of Mt. Amiata, mainly being $<10 \text{ ng m}^{-3}$. Occasionally, slight increases of mercury (ca. 150 ng m^{-3}) were observed around Piancastagnaio, possibly due to the discharging fumes from the local geothermal plant, which is considered responsible of Hg pollution of the area since concentrations up to $1,000 \text{ ng m}^{-3}$ were found at a height of 20-30 m from the ground (Ferrara et al., 1998). Eventually, values between 5 and 15 ng m^{-3} were also recorded approaching the Morone mining areas. Here, Hg^0 concentrations up to 400 ng m^{-3} were achieved (Fig. 6).

A different and more complex picture is obtained by considering the contour map of atmospheric mercury (in ng m^{-3}) in the former mining block, including the urban area of Abbadia San Salvatore (Fig. 7). This picture improves and better characterizes the previous maps published

by Ferrara et al. (1998). In particular, Abbadia San Salvatore does not appear to be substantially affected by the edifices containing the furnaces and the condenser pipelines, although intervals of Hg between 10 and 50 in ng m^{-3} were measured. On the opposite side with respect to the mining zone a sort of Hg plume can be observed and centered in the Hg-rich premises (Fig. 7), with values $>1,000$ in ng m^{-3} , which tend to waning below the recommended limits (300 in ng m^{-3}) for open air areas in about 500 m.

Gaseous mercury concentrations in the Mt. Amiata mining area are similar to those observed in other mercury districts, such as Almadén (Spain) (e.g. Higuera et al., 2006) and Idrija (Slovenia) (e.g. Kocman et al., 2011). High Hg^0 values are observed in the close proximity of the former mining facilities, whilst they tend to decrease quite abruptly from the source areas. Healthy concerns can perhaps only be related to those people living close to the perimeter of the mining district although detailed epidemiologic studies, similar to those carried out by Bellander et al. (1998) on the workers involved in the smelting process at Abbadia San Salvatore, should be performed before any alarming echoes. In our study, Hg^0 values above the Tuscany regulations (300 ng m^{-3}) were indeed only found in the mining facilities, whereas in the urban area GEM is below the maximum recommended level for chronic exposition.

Most importantly, it is the fact that the reclamation project in the mining area of Abbadia San Salvatore is about to be commenced. This will imply that for each step, including removal of the furniture, instrumentations, machineries, inert material and restoration or destructions of the edifices, a monitoring program on the quality of air has to be planned. In this respect, the application of the ZAAS-HFM technique can also be used to identify Hg^0 -emitters located in the rooms and warehouses of the different buildings.

Both continuous measurements of atmospheric mercury and particulate in order to avoid the dispersion of pollutants to the nearby Abbadia San Salvatore are to be taken into accounts to avoid or minimize any risks deriving from the dispersion of the GEM and PBM.

ACKNOWLEDGEMENTS

Many thanks are due to the municipality of Abbadia San Salvatore for permitting to enter the former mining areas and the related edifices. Marcello Niccolini is warmly thanked for his support in the field.

REFERENCES

- Acocella, V., 2000. Space accommodation by roof lifting during pluton emplacement ad Amiata Monte (Italy). *Terra Nova*, 12, 149–155.
- Aiuppa, A., Bagnato, E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Parello, F., Pyle, D.M., Martin, R.S., 2007. Real-time simultaneous detection of volcanic Hg and SO₂ at La Fossa Crater, Vulcano (Aeolian Islands, Sicily). *Geophys. Res. Lett.* 34, L21307. doi:10.1029/2007GL030762.
- Bacci, E., Gaggi, C., Duccini, M., Bargagli, R., Renzoni, A., 1994. Mapping mercury vapours in an abandoned cinnabar mining area by azalea (*Azalea indica*) leaf trapping. *Chemosphere*, 29, 641-656.
- Bacci, E., Gaggi, C., Lanzillotti, E., Ferrozzi, S., Valli, L., 2000. Geothermal power plants at Mt. Amiata (Tuscany–Italy): mercury and hydrogen sulphide deposition revealed by vegetation. *Chemosphere*, 40, 907-911.
- Bacci, E., Renzoni, A., 1973. Preliminary research on the content of total mercury in some fish of Monte Amiata rivers. *Rassegna Medicina Sperimentale*, 20, 60–67. (In Italian).
- Barghigiani, C., Ristori, T., 1994. The distribution of mercury in a Mediterranean area. C.J. Watras, J.W. Huckabee (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and synthesis*, Lewis Publishers, Boca Raton (1994), pp. 41–49.
- Bellander, T., Merler, E., Ceccarelli, F., Boffetta, P., 1998. Historical exposure to inorganic mercury at the smelter works of Abbadia San Salvatore, Italy. *Ann. Occupat. Hyg.*, 42, 81-90.
- Boening, D.W., 2000. Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40, 1335–1351.
- Breder, R., Flucht, R., 1984. Mercury levels in the atmosphere of various regions and locations in Italy. *Sci. Tot. Environ*, 40, 231-244.
- Breder, R., Flucht, R., Ferrara, R., Barghigiani, C., Seritti, A., 1983. Mercury levels in the air of a Mediterranean area. In: Farmer JG, editor. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environ.*, Heidelberg, EP Consultants Ltd, Edinburgh, pp. 151-154.
- Brogi, A., Fabbrini, L., Liotta, D., 2011. Sb–Hg ore deposit distribution controlled by brittle structures: The case of the Selvena mining district (Monte Amiata, Tuscany, Italy). *Ore Geol. Rev.*, 41, 35-48.
- Cipriani, C., Tanelli, G., 1983. Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche. *Atti e Memorie Accademia di Scienze e Lettere La Colombaria*, 28, 241-283. (In Italian).

- Conticelli, S., Melluso, L., Perini, G., Avanzinelli, R., Boari, E., 2004. Petrologic, Geochemical and Isotopic characteristics of potassic and ultrapotassic magmatism in Central-Southern Italy: inferences on its genesis and on the nature of mantle sources. *Per. Mineral.*, 73, 135-164.
- Dini, A., Benvenuti, M., Costagliola, P., Lattanzi, P., 2001. Mercury deposits in metamorphic settings: the example of Levigliani and Ripa mines (Apuane Alps, Tuscany, Italy). *Ore Geol. Rev.*, 18, 149–167.
- Dini, A., Gianelli, G., Puxeddu, M., Ruggieri, G., 2005. Origin and evolution of Pliocene–Pleistocene granites from the Larderello geothermal field (Tuscan Magmatic Province, Italy). *Lithos*, 81, 1–31.
- Edner, H., Ragnarson, P., Svanberg, S., Wallinder, E., Ferrara, R., Maserti, B.E., Bargagli, R., 1993. Atmospheric mercury mapping in a cinnabar mining area. *Sci. Tot. Environ.*, 133, 1-15.
- Froncini, F., Caliro, S., Cardellini, C., Chiodini, G., Morgantini, N., 2009. Carbon dioxide degassing and thermal energy release in the Monte Amiata volcanic-geothermal area (Italy). *Appl. Geochem.*, 24, 860-875.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Breder, R., 1991. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy). *Water Air Soil Pollut*, 56, 219–233.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., Andersson, M., Edner, H., Ragnarson, P., 1997. Mercury degassing rate from mineralized areas in the Mediterranean Basin. *Water, Air. Soil Pollution* 93, 59-66.
- Ferrara, R., Mazzolai, U.B., Edner, H., Svanberg, S., Wallinder, E., 1998. Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy. *Sci Total Environ.*, 213, 12–23.
- Ferrara, R., Petrosino, A., Maserti, B.E., Seritti, A., Barghigiani, C., 1982. The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part 2: Mercury in the atmosphere, aerosol and in rainwater of a northern Tyrrhenian are. *Environ. Technol. Lett.* 3, 449-456.
- Ferrari, L, Conticelli, S., Burlamacchi, L., Manetti, P., 1996. New geologic and volcanological data on the Mt. Amiata silicic complex. *Acta Vulcanol.*, 8, 41–56.
- Fu, X. W., Feng, X., Shang, L.H., Wang, S.F., Zhang, H., 2012. Two years of measurements of atmospheric total gaseous mercury (TGM) at a remote site in Mt. Changbai area, Northeastern China. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4215–4226.
- Gianelli, G., Puxeddu, M., Batini, F., Bertini, G., Dini, I, Pandeli, E., Nicolich, R., 1988. Geological model of a young volcano-plutonic system: the geothermal region of Monte Amiata (Tuscany, Italy). *Geothermics*, 17, 719–734.
- Gosar, H., Pirc, S., Bidovec, M., 1997. Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *J. Geochem. Expl.*, 58, 125-131.

- Gray, J.E., 2003. Leaching, transport, and methylation of mercury in and around abandoned mercury mines in the Humboldt River basin and surrounding areas, Nevada. *US Geological Survey Bulletin*, 2210–C.
- Gray, J.E., Crock, J.G., Fey D.L., 2002. Environmental geochemistry of abandoned mercury mines in West-Central Nevada, USA. *Appl. Geochem.*, 17, 1069–1079.
- Gray, J.E., Plumlee, G.S., Morman, S.A., Higuera, P.L., 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. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4782–4788.
- Gray, J. E., Hines, M. E., Higuera, P. L., Adatto, I., and Lasorsa, B. K., 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden mining district, Spain. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4285-4292.
- Grönlund, R., Edner, H., Svanberg, S., Kotnik, J., Horvat, M., 2005. Mercury emissions from the Idrija mercury mine measured by differential absorption lidar techniques and a point monitoring absorption spectrometer. *Atm. Environ.*, 39, 4067-4074.
- Higuera, P., Esbrí, J.M., Oyarzun, R., Llanos, W., López-Berdonces, M.A., Martínez-Coronado, A., García Noguero, E.M., 2012. Atmospheric mercury in the Almadén mining district: A drastic reduction in emissions after mining and metallurgical ceased and environmental restoration was implemented. *Environ. Res.*, this issue.
- Higuera, P., Llanos, W., García, M.E., Millán, R., Serrano, C., 2012. Mercury vapor emissions from the Ingenios in Potosí (Bolivia). *J. Geochem. Expl.*, 116–117, 1-7.
- 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. *Sci Total Environ*, 236, 112–124.
- Hines, M.E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J.J., Barkay, T., Major, E.B. Scott, K.J., Bailey, E.A., Warwick, J.J., Lyons, W.B., 2000. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environ. Res. Sect. A*, 83, 129–139.
- Kim, C.S., Bloom, N.S., Rytuba, J.J., Brown Jr, G.E., 2003. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: a comparison of speciation methods. *Environ Sci Technol*, 37, 5102–5108.
- Kim, Ki-H., Mishra, V.K., Hong, S., 2006. The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. *Atm. Environ.* 40, 3281-3293.
- Kocman, D., Vreča, P., Fajon, V., Horvat, M., 2011. Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environ. Res.*, 111, 1-9.

- Hylander, L.D., Meili, M., 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Tot. Environ.*, 304, 13-27.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, Ch., 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition, *Ambio.*, 36, 19–32.
- Loppi, S., 2001. Environmental distribution of mercury and other trace elements in the geothermal area of Bagnore (Mt. Amiata, Italy). *Chemosphere*, 45, 991-995.
- Loppi, S., Bonini, I., 2000. Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in areas with thermal springs and fumarole activity (Mt. Amiata, central Italy). *Chemosphere*, 41, 1333-1336.
- Loredo, J., Pereira, A., Ordóñez, A., 2003. Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain). *Environ. Intl.*, 29, 481–491.
- Minissale, A., Magro, G., Vaselli, O., Verrucchi, C., Perticone, I., 1997. Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas (central Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 79, 223-251.
- Morteani, G., Ruggieri, G., Möller, P., Preinfalk, C., 2010. Geothermal mineralized scales in the pipe system of the geothermal Piancastagnaio power plant (Monte Amiata geothermal area): a key to understand the stibnite, cinnabarite and gold mineralization of Tuscany (central Italy). *Miner. Dep.*, 46, 197–210.
- Navarro, A., Cardellach, E., Corbella, M., 2009. Mercury mobility in mine waste from Hg mining areas in Almería, Andalusia (Se Spain). *J. Geochem. Expl.*, 101, 236–246.
- Qiu, G., Feng, X., Wang, S., Fu, X., Shang, L., 2009. Mercury distribution and speciation in water and fish from abandoned Hg mines in Wanshan, Guizhou province, China. *Sci. Total. Environ.*, 407, 5162–5168.
- Regoli, R., Berni, S. 2001. Finding of crystallized cinnabar alongside the Farma River (Siena Tuscany). *Atti Museo di Storia Naturale Maremmana*, 19, 141–147. (In Italian).
- Rimondi, V., Gray, J.E., Costagliola, P., Vaselli, O., Lattanzi, P., 2012. Concentration, distribution, and translocation of mercury and methylmercury in mine-waste, sediment, soil, water, and fish collected near the Abbadia San Salvatore mercury mine, Monte Amiata district, Italy. *Sci. Tot. Environ.*, 414, 318-327.
- Rytuba, J.J., 2000. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Sci. Tot. Environ.*, 260, 57–71.

- Rytuba, J.J., Kotlyar, B.B., Wilkerson, G., Olson, J., 2001. Geochemistry of Selected Mercury Mine-tailings in the Parkfield Mercury District, California. USGS, Open-File Report 01-336, version 1.0.
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury—an overview. *Atm. Environ.* 32, 809–822.
- Sestini, F., 1932. Il mare pliocenico della Toscana meridionale. *Mem. Geol. Geogr. G. Dainelli* 2.
- Sholupov, S.E., Ganeyev, A.A., 1995. Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization. *Spectrochim. Acta, Part B*, 50, 1227–1236.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., Stroganov, A., 2004 Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.*, 85, 473-485.
- Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, 1–43.
- Strappa, D., 1977. Storia delle miniere di mercurio del M. Amiata. *Industria Mineraria*, 28, 252-259. (In Italian).
- Tanelli, G., 1983. Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 25, 91–109. (In Italian with English abstract).
- Tassi F., Vaselli O., Cuccoli, F., Buccianti, A., Nisi, B., Lognoli, E., Montegrossi, G., 2009. A geochemical multi-methodological approach in hazard assessment of CO₂-rich gas emissions at Mt. Amiata volcano (Tuscany, central Italy). *Water, Air, Soil Pollution Focus*, vol. 9, p. 117-127.
- Vaselli, O., Cuccoli, F., Buccianti, A., Nisi, B., Lognoli, E., Lombardi, L., Moretti, S., Capannesi, L., Ramaldi, E., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B., Minissale, A., 2006. Le emanazioni gassose nel Comune di Castiglione d’Orcia. Relazione finale della Convenzione tra il Dipartimento della Protezione Civile della Regione Toscana e il Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Firenze, Luglio 2006, p. 120. (In Italian).
- Vaselli, O., Nisi, B., Tassi, F., Rappuoli, D., Pancioli, V., Ucciero, S., Giannini, L. 2011. CO₂ hazard vs. Touristic Attraction at the Mt. Amiata volcano (Italy). *Acta Vulcanol.*, 23, in press.
- Wilson, S.J., Steenhuisen, F., Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2006. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atm. Environ.*, 40 4621-4632.
- Zhang, G., Liu, C.Q., Wu, P., Yang, Y., 2004. The geochemical characteristics of mine-waste calcines and runoff from the Wanshan mine, Guizhou, China. *Appl. Geochem.*, 19, 1735–

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 – Location of the study area. The two white dotted squares are the sites where the former mining area of Abbadia San Salvatore and the Bagni San Filippo hydrothermal system are located, respectively. The yellow paths indicate the roads where express surveys of atmospheric Hg were carried out.

Figure 2 – Logarithmic histogram of the whole set of GEM measurements carried out in the mining district of Abbadia San Salvatore and surrounding areas. In the x axis the logarithmic (upper line) and the corresponding real (lower line) values are reported, respectively.

Figure 3 – Schematic map of the buildings and mining structures in the former mining area of Abbadia San Salvatore. The different colors refer to the GEM intervals measured in each site. The intervals are derived by hundreds GEM measurements for each room and floor of the same building or structure.

Figure 4 – Temporal variations of GEM in the time span of 5.5 hours measured on the 11th of May, 2011 in proximity of the Nesa furnace (Fig. 3). The black line refers to the mobile average corresponding to 30 seconds, evidencing some periodicity in the Hg^0 values, likely due to wind oscillations.

Figure 5 – Express survey along the main road that connects Abbadia San Salvatore to Bagni San Filippo.

Figure 6 – Express survey along the main road that connects Abbadia San Salvatore to the Morone mine.

Figure 7 – Contour maps of atmospheric mercury concentrations (in ng m^{-3}) for (A) Abbadia San Salvatore, including the urban area (shaded grid) and the mining area (B). The blue lines are the main road and streets. The algorithm used to create the contour maps was the squared inverse distance (r^2).

TABLE CAPTIONS

Table 1 – Statistical parameters for the GEM concentrations (in ng m^{-3}) measured in the different sites of the Abbadia San Salvatore mining district and surrounding areas (Fig. 1). Legend: BSF: Bagni San Filippo area; ASSU: Abbadia San Salvatore Urban area; ASMA: Abbadia San Salvatore Mining Area; SMA: Siele Mining Area; MMA: Morone Mining Area; RIASM: Road Itinerary Abbadia San Salvatore-Siele-Morone; Fixed device was located for 5.5 h close to the Nesa furnace. N: Number of determinations; StDev: Standard Deviation; GeomAver: Geometric average.

Tables

Area	N	Average	StDev	GeomAver	Maximum
Whole area	35589	325	1470	31	21320
BSF	4473	12	6.5	10	67
ASSU	7056	450	1652	88	21320
ASMA	3644	735	2230	178	21320
SMA	2422	239	650	75	8159
MMA	1073	2758	4009	594	18461
RIASM	3362	13	15	9	130
Fixed device	1935	2710	3295	1470	29841

Figure 1

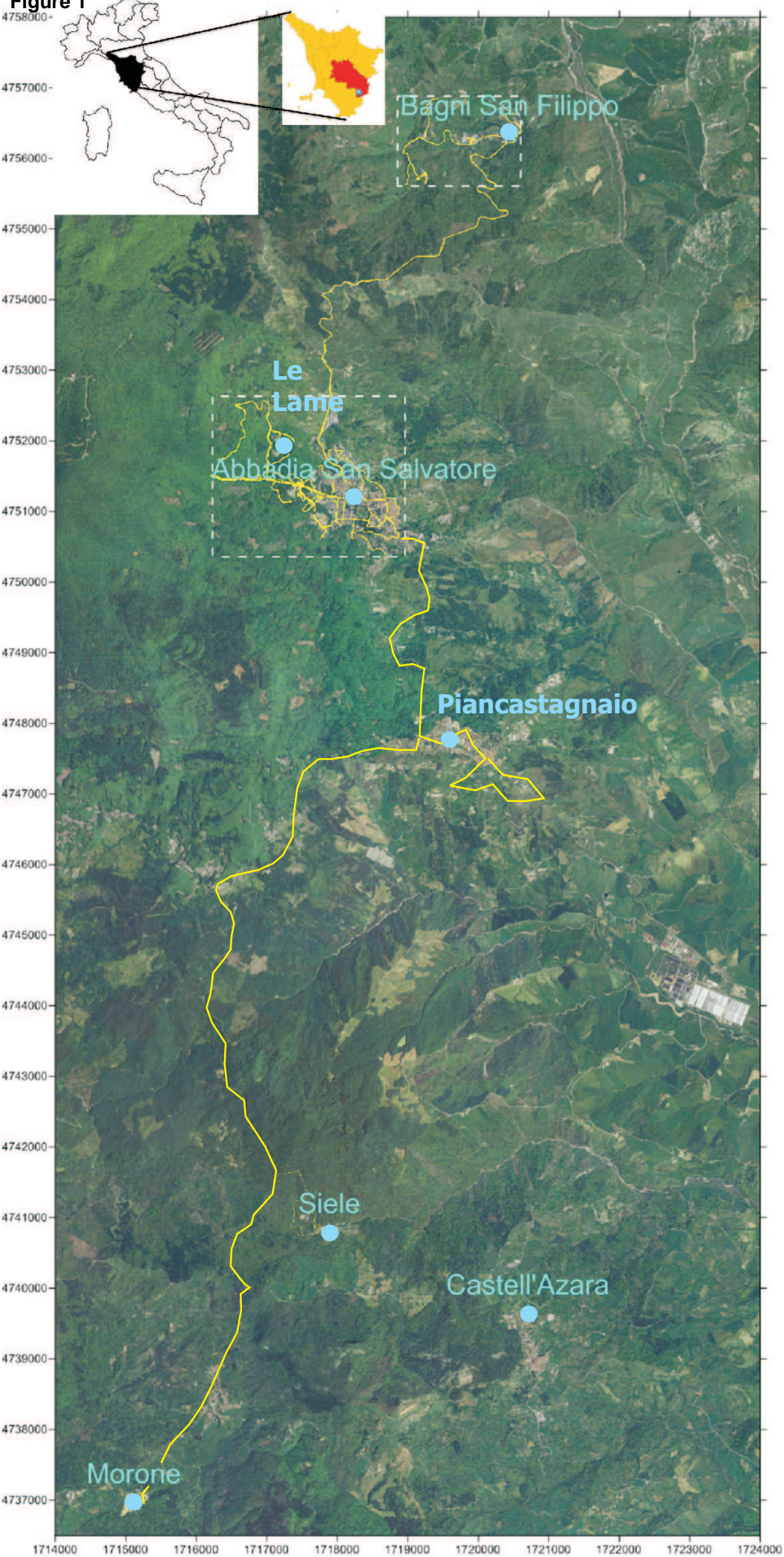


Figure 2
[Click here to download high resolution image](#)

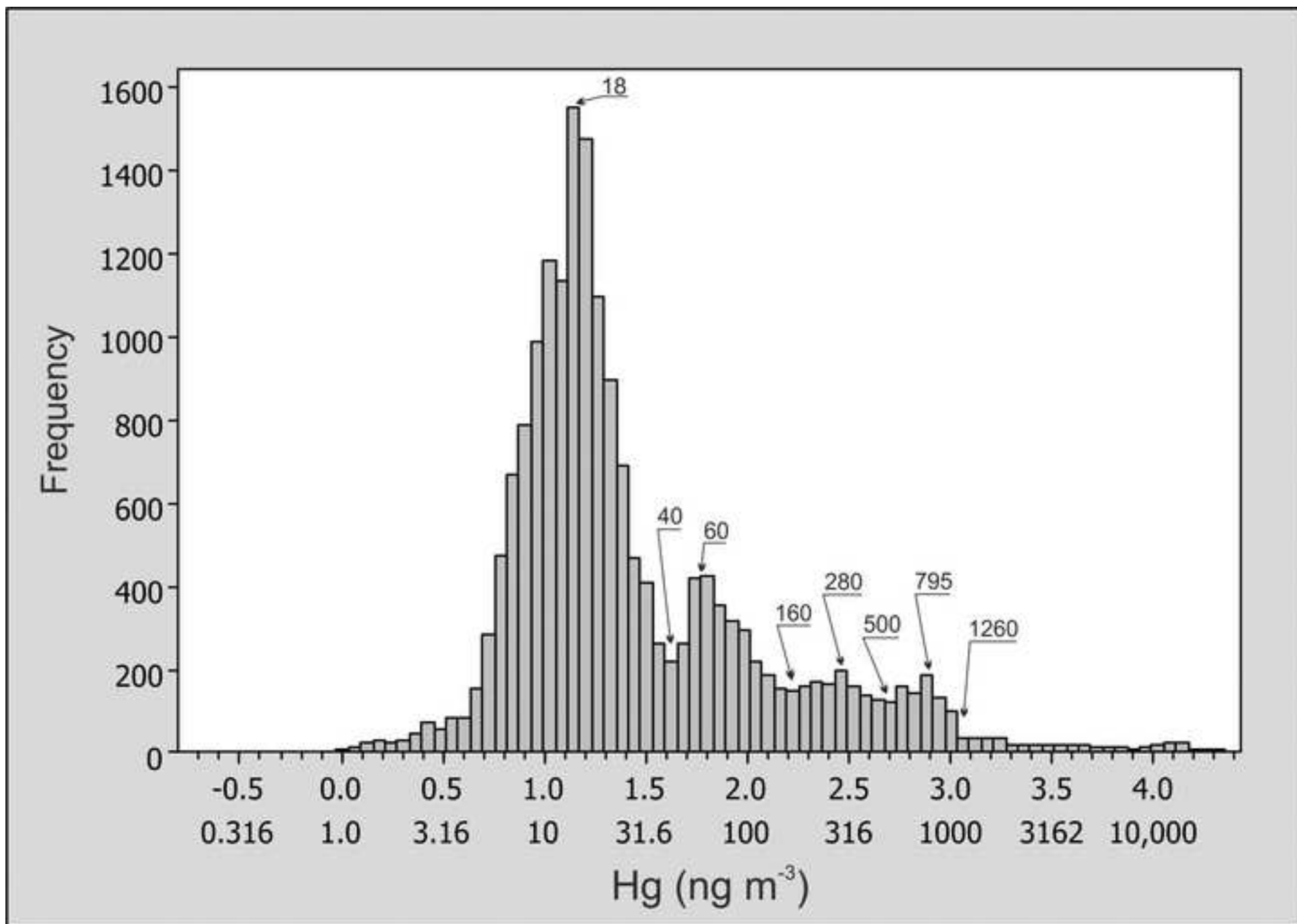


Figure 3
[Click here to download high resolution image](#)

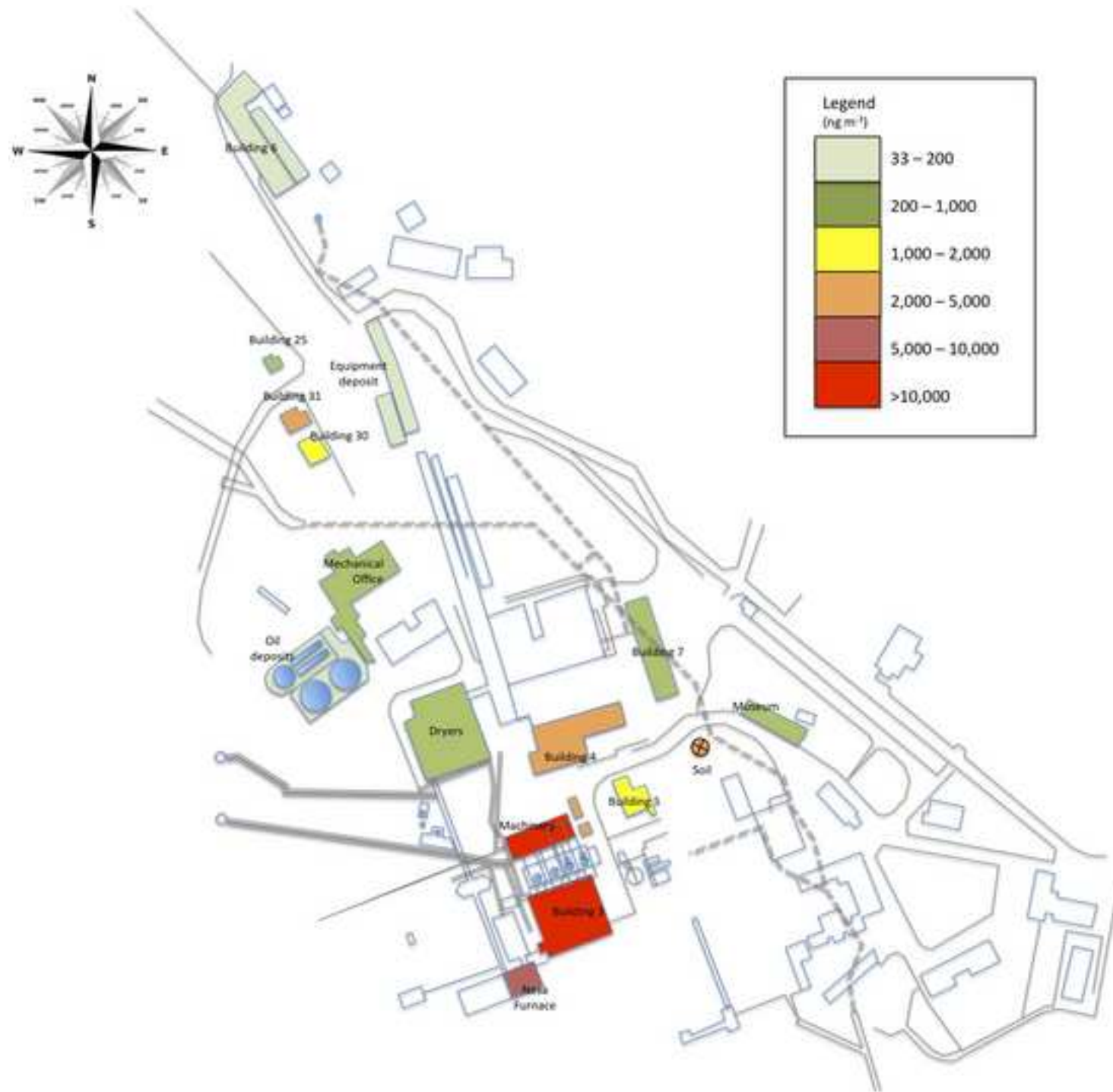


Figure 4
[Click here to download high resolution image](#)

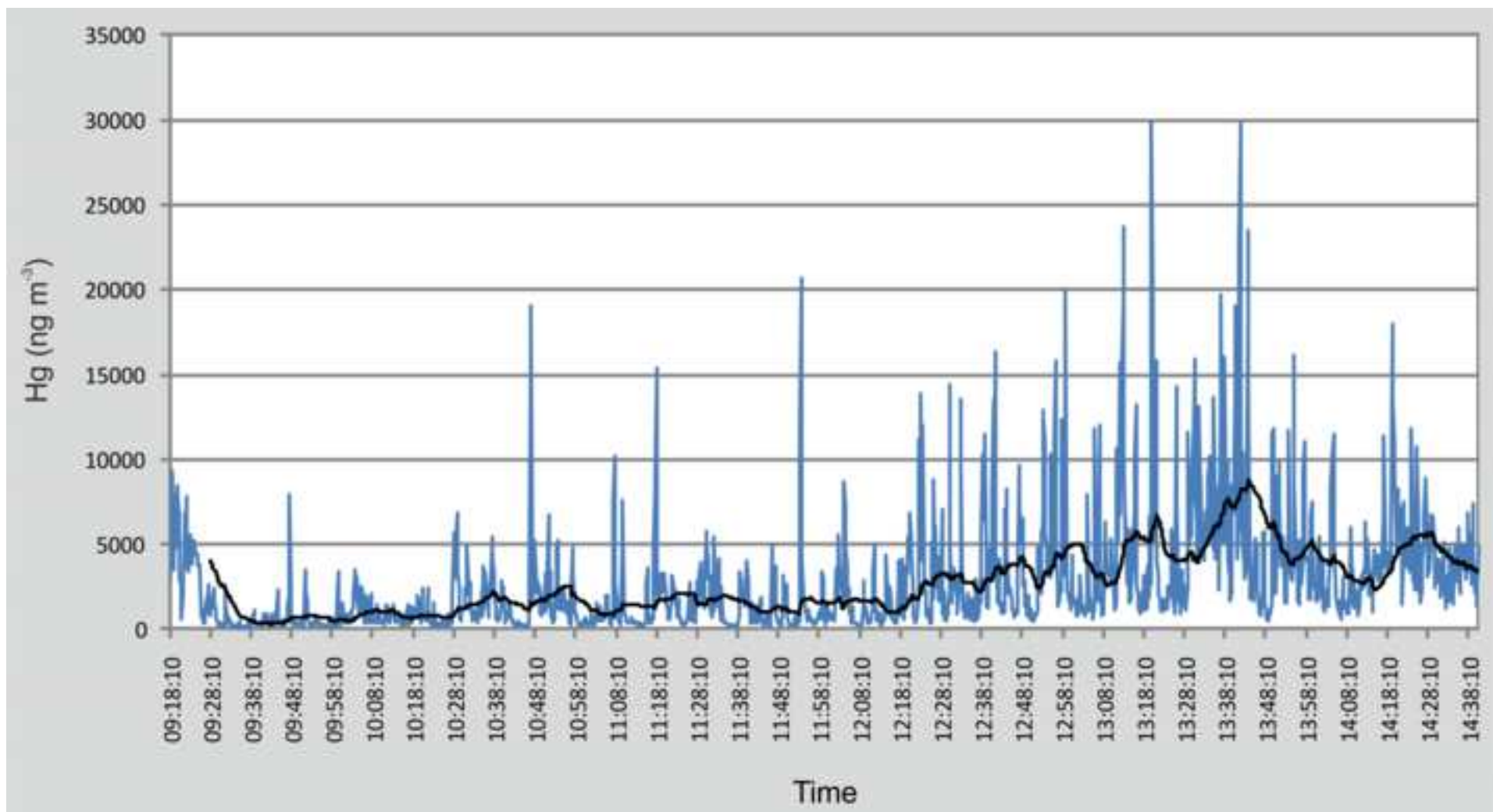


Figure 5
[Click here to download high resolution image](#)

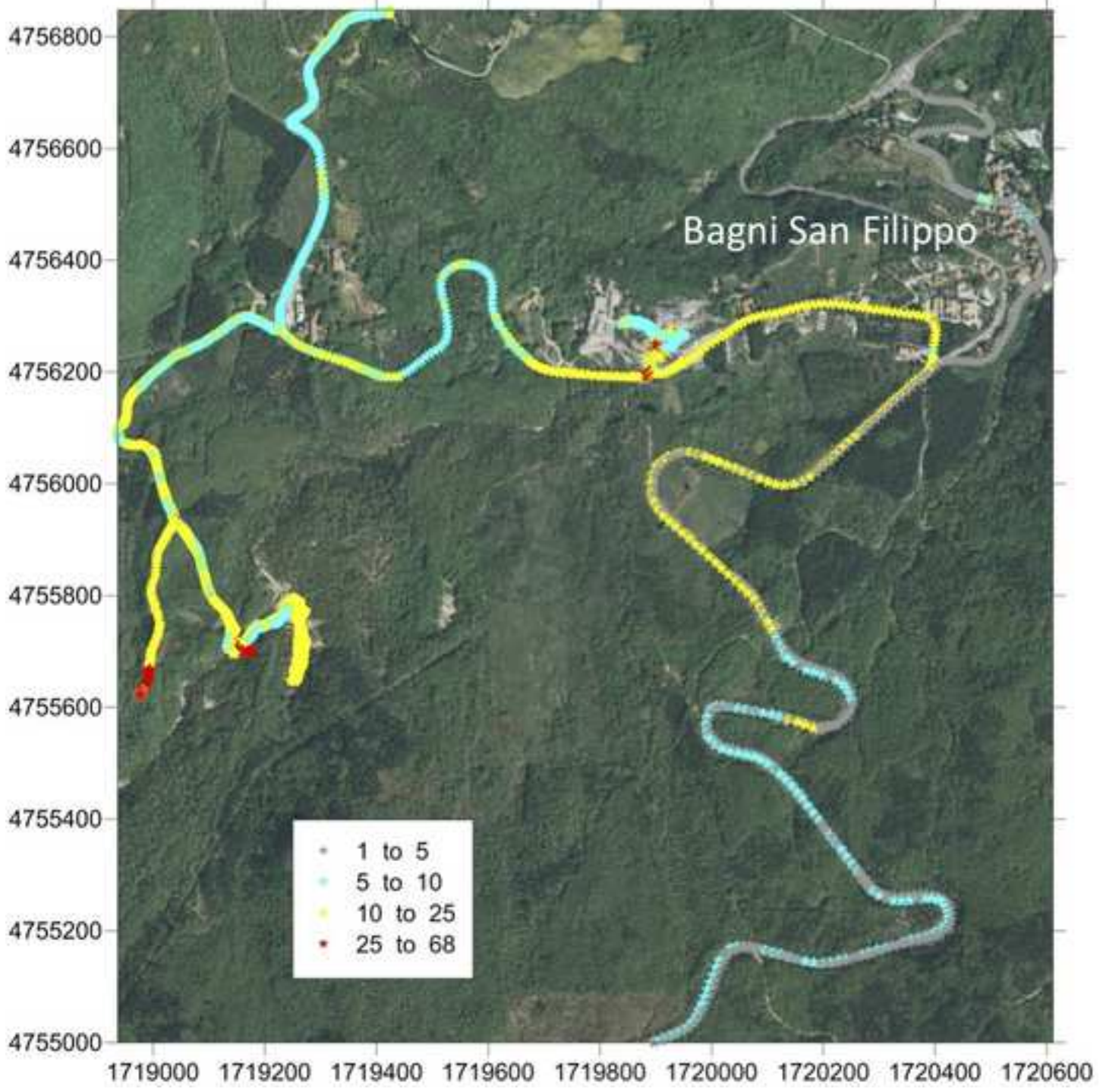


Figure 6
[Click here to download high resolution image](#)

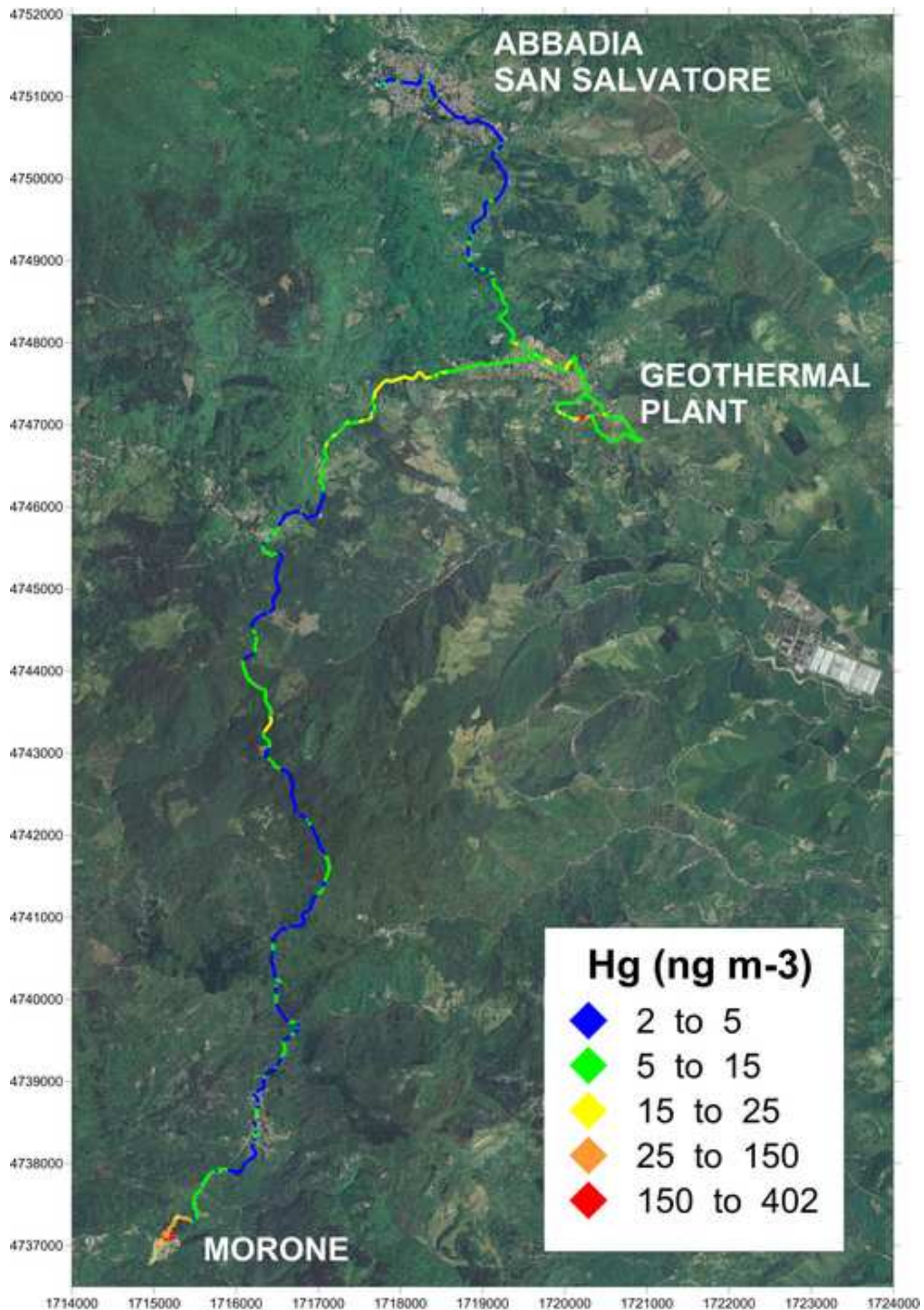
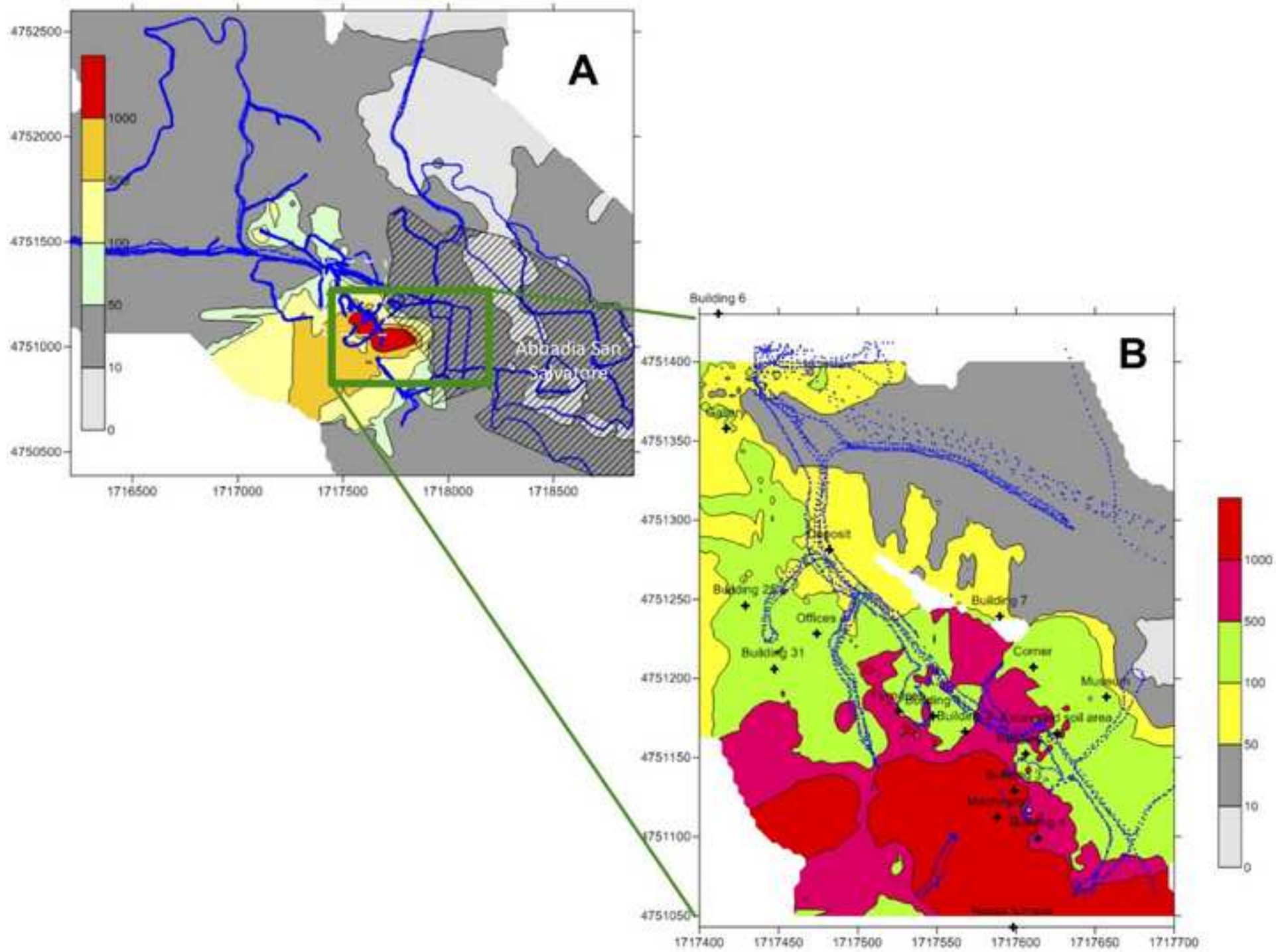


Figure 7
[Click here to download high resolution image](#)



**Air mercury speciation at the Las Cuevas Storage Complex, Almadén District, Spain:
Revisiting the MERSADE Project (LIFE – European Union) site. (En revisión).**

*Short Communication***Air mercury speciation at the Las Cuevas Storage Complex, Almadén District, Spain: Revisiting the MERSADE Project (LIFE – European Union) site**

A. Martínez-Coronado^{a,b}, R. Oyarzun^{c,b}, J.M. Esbrí^{a,b}, P. Higuera^{a,b,*}, W. Llanos^{d,b}

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

^b *Instituto de Geología Aplicada (IGeA), Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza M. Meca 1, 13400 Almadén, Spain*

^c *Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain*

^d *Exploraciones Mineras S.A. (EM), Avenida Apoquindo 4775, Providencia (Santiago), Chile.*

* *Corresponding author. E-mail address: pablo.higuera@uclm.es*

ABSTRACT

The MERSADE Project (LIFE – European Union) tested the Las Cuevas Complex (Almadén District) as a potential site for the installation of a future European prototype safe deposit of surplus mercury from industrial activities. In this regard, we describe the first atmospheric mercury speciation survey (2007-2009) for this site and the entire district. We used an automated Tekran 2537B, 1130 and 1135 system to measure gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM) and total particulate mercury (TPM). GEM, RGM, and TPM at Las Cuevas have average (2007-2009) concentrations of 226.1, 0.148, and 0.386 ng m⁻³ respectively, that is, largely above those from background areas from North America and Europe, with levels of 1.6, 0.04, and 0.06 ng m⁻³ respectively. Light and higher temperatures made GEM concentrations steadily increase from winter to spring. However, the mid summer vacation period (all works cease at Las Cuevas) results in a decrease in GEM levels. Other factors influencing GEM concentration include enhanced air flow and turbulence during daylight resulting in improved pollutant removal whereas the night brings stable stratification conditions suppressing the removal of this species. This results in GEM highs during night hours from 02:00 a.m. onwards. RGM and TPM also underwent a remarkable increase from winter to spring although for different reasons. For example, an anthropic control over emissions was noted for TPM, which increased during working hours from Monday to Friday due to traffic and mercury handling. RGM does not correlate with O₃, therefore formation of this species could instead be related to halogen aerosols. Thus, atmospheric mercury speciation at Las Cuevas comes as consequence of combined natural and anthropic factors.

Keywords: Almadén District, Las Cuevas, Atmospheric mercury speciation, GEM, RGM, TPM

1. Introduction

The Almadén mining district (Fig. 1A) hosts the world's largest natural concentration of this element (Hylander and Meili, 2003; Higuera et al., 2003, 2006). The district is located in central Spain and has mined and refined one third of the total world production of this chemical element. The district includes a series of mercury ore deposits having in common a rather simple mineral paragenesis, including dominant cinnabar (HgS) and minor pyrite (FeS₂). The mercury ore has been extracted from several mines, including the world famous Almadén mine (accounting for nearly 90% of total production from the district), El Entredicho, Almadenejos, Nueva Concepción, Vieja Concepción, and the site of this study: "Las Cuevas" (Fig. 1B). The main mine of the district (Almadén), has been active from Roman times to present day, with almost no interruptions, except by those caused by mining disasters (floods, fires), or external factors, e.g., wars. At present the mine serves as a theme park (Parque Minero de Almadén) that attracts visitors interested in the mining past of the region.

In January 2005 the European Commission adopted a mercury strategy with the aim of phasing out this toxic metal (Eur-Lex, 2005). The strategy stated that surplus mercury should be safely stored or disposed of. As early as in 1992 the European Union (EU) launched LIFE (the Financial Instrument for the Environment). LIFE contributed to the implementation, development and enhancement of environmental policies and legislations as well as the integration of the environment into the other EU policies. The third 2006 LIFE-Environment preparatory project was MERSADE (an acronym for *mercury safe deposit*), involving the design, construction and validation of a prototype installation for a safe deposit of surplus mercury from European industry (LIFE06 PREP/E/000003) (European Union, 2006). From a pragmatic point of view, if a safe deposit of mercury had to be built within the EU, it seemed only logical to choose the Almadén district (Spain) as the most adequate site: decades if not centuries of expertise on mercury and abandoned mining complexes that could be reutilized for a different purpose. To this end the project beneficiary, Minas of Almaden S.A. (Mayasa) developed a conceptual storage facility to be located at Las Cuevas consisting in stainless steel spheres of 625 m³. Tests of the storage spheres, and the 300 m around them, demonstrated that they successfully prevented mercury emissions (European Commission Life- Environmental Project, 2010). However, that was not the case and it

1 was BiPRO GmbH (a German consultancy specialising in environmental issues) the
2 company that was eventually asked to prepare a study in order to identify feasible
3 storage options and to define acceptance criteria and minimum requirements for the safe
4 disposal of metallic mercury. This is a complex and sensitive issue, thus a review of
5 Regulation (EC) N° 1102/2008 should be undertaken not later than 15 March 2013.
6
7 Within this review process the actual availability of permanent disposal options for pre-
8 treated mercury should be checked and the requirement of future temporary storage
9 discussed (UNEP, 2010).
10
11

12
13
14 Llanos et al. (2010) reported the first data for the Las Cuevas test site, including
15 soils and mercury gas in and around the site, however, due to other priorities, the results
16 of a second line of research, this time on mercury species, were not dealt with at the
17 time. Thus, this research focuses on mercury species including gaseous elemental
18 mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM) and total particulate mercury (TPM)
19 using a Tekran 2537B analyzer from 2007 to 2009. The results follow.
20
21
22
23
24
25
26

27 **2. A brief account on the Las Cuevas site**

28
29 The complex of Las Cuevas (Higuera et al., 1999) (Fig. 1B) was chosen as the
30 most suitable site to base the MERSADE project because the site had been already
31 subjected to land reclamation works, it was near and well connected to the main Spanish
32 road network, and last but not least, different from other mines of the district such as
33 Almadén, the Las Cuevas complex is far away from populated areas. The area has a
34 Mediterranean climate with hot summers and cold winters. The vegetation around the
35 mine complex is characterized by patches of evergreen oak (*Quercus rotundifolia*)
36 forest (*encinar*), within a landscape dominated by the so-called *dehesa*: the typical man-
37 modified landscape from central Spain, in which the initial *encinar* is reduced to
38 isolated groups of trees in a landscape dominated by perennial grasses (Fig. 1B). The
39 Las Cuevas underground mine was operated during the 1980's and 1990's by Mayasa.
40 A ground collapse in 1997 induced formation of a large sinkhole on the surface, which
41 resulted in downward infiltration of materials from a waste dump left from the days of
42 mine preparation works. With the mine closure and cessation of the activity in February
43 2000, a plan for closure including restoration of affected land was presented. At the end
44 of that year, work was started with the regeneration of the area. In 2004 a stock of
45 mercury was transferred to Las Cuevas from the Almadén mining complex. To do so
46 the old vehicle maintenance hangar was transformed into a warehouse for the handling
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 of mercury flasks (34.5 kg Hg) and large mercury vessels (1000 kg). A safety container
2 (in case of accidental spills) was built and six stainless steel storage tanks for liquid
3 mercury were installed on top of it. Each tank held up to 30,000 l (414 metric tons) of
4 mercury. No emissions of mercury from the tanks were detected however, the handling
5 of flasks and vessels at the old vehicle maintenance hangar resulted in discrete incidents
6 leading to the accidental loss of liquid mercury (Llanos et al., 2010).
7
8
9

10 11 12 **3. Materials and methods**

13
14 An automated Tekran 2537B, 1130 and 1135 system (Tekran, 2012; Landis et
15 al., 2002a) was used to measure gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous
16 mercury (RGM) and total particulate mercury (TPM) concentrations respectively at Las
17 Cuevas. The Tekran 2537B is an automated ambient air analyzer that performs
18 continuous long-term, unattended analysis of gaseous elemental mercury, and the
19 2537B instrument is most often used with the model 1130 and 1135 to continuously
20 measure atmospheric mercury speciation (Tekran, 2012). Total flow through the 1130
21 and 1135 systems was 7 Standard liters per minute (SLPM), whereas the flow was 1.25
22 SLPM for the 2537B system. GEM was collected within the 2537B device using gold
23 cartridges for 15 minutes intervals, while RGM and TPM were collected over 1:30 h
24 intervals on a KCl-coated denuder and regenerable filter assembly respectively. These
25 operationally defined forms of Hg were sequentially thermally desorbed and quantified
26 using the Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometer (CV-AFS) instrument located
27 in the Tekran 2537B. Variability of Tekran measured concentrations between co-located
28 instruments has been reported to be on the order of 10% for GEM and 10-30% for RGM
29 and TPM respectively (e.g., Abbott et al., 2008; Landis et al., 2002b; Lyman and
30 Gustin, 2008; Peterson and Gustin, 2008). The manufacturer detection limit for the
31 Tekran 2537B is $< 0.1 \text{ ng Hg m}^{-3}$ (Tekran, 2012), whereas that calculated for RGM and
32 TPM (three times the standard deviation of the blank) was 3 pg m^{-3} , similar to that
33 reported by others (e.g., Poissant et al., 2005; Hall et al., 2006).
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

51 The CV-AFS was calibrated every 3 days using an internal permeation source.
52 The gold cartridges were replaced when injection recoveries fell below 95%. The RGM
53 denuders and TPM regenerable particulate filter were replaced every month. An
54 intercomparison exercise with Lumex RA-915M and Tekran 2537B was achieved with
55 Spanish “Instituto de Salud Carlos III”, showing compatibility index (among ISO/IEC
56 Guide 43-1, 1997) below 1 during all experiment (Fernández-Patier and Ramos-Díez,
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

2012). Meteorological control was done through a weather station installed for the purpose in the facility, 100 m eastward from the main buildings. The station (a DAVIS Vantage Pro2 Model) was installed at the site in February 2007 and consisted of a control unit located within the offices of the facility, in addition to a measuring unit that supported the sensors. Both units were connected via radio frequency. Hourly ozone (O_3) concentration used for data analyses were measured in 2009 at the Tekran site and at Almadén, about 11 km away from the Las Cuevas complex on a 15 min time step basis, using the ultraviolet absorption measurement technique, Atmospheric Ozone Analyser SIR, model S-514. Twenty-four hour or daily mean values for Hg and meteorological parameters were calculated using 1 h averaged data, and 1 h O_3 data. Annual and seasonal mean Hg species, O_3 and meteorological data were calculated using daily mean values. Data was managed and analysed using Microsoft Office Excel 2011, Minitab 15 and Statgraphics Centurion XV.

4. Results and discussion

4.1. Seasonal trends

The average annual temperature for the Almadén area (last 30 years) is between 14-16 °C with hot dry summers and cold winters whereas the annual rainfall was between 550 and 690 mm. During our survey (2007-2009) the average temperature was 12.7 ° C, average relative humidity = 68.4%, average annual rainfall = 730 mm, and average O_3 concentration (2009) = 0.114 ng m⁻³. Mean concentrations for GEM, RGM and TPM for 2007-2009 were 226.1, 0.148, and 0.386 ng m⁻³ respectively (Table 1). The highest concentrations for GEM and RGM were observed in 2008, whereas in 2009 we detected the highest levels for TPM.

GEM does not show any discernible concentration pattern on a daily basis, although at a seasonal time-scale we observe that the lower the concentrations (such as in winter), the more regular the data become (Fig. 2). The opposite also holds true during spring and summer, when data become highly scattered. As expected GEM concentrations are lower in winter (127.2 ng m⁻³) and higher in spring (280.0 ng m⁻³) (Fig. 2). The latter relates to the fact that the Las Cuevas complex closes for vacations during summer. Thus no industrial handling of Hg at the Las Cuevas implies that emissions were essentially restricted to those of the soils, which have concentrations > 175 µg g⁻¹ (Llanos et al., 2010). Therefore GEM is generally kept at lower levels during the non-work interludes (summer holidays and weekends) (Fig. 2, 3). The Las Cuevas

1 GEM concentrations largely exceed those of background areas from North America and
2 Europe, with levels of 1.5-1.7 ng m⁻³ (AMAP/UNEP, 2008), but are lower than those
3 from decommissioned metallurgical sites such as Almadén or Almadenejos (> 1000 ng
4 m⁻³ Hg) (Higuera et al., 2003; Llanos, 2011). The latter suggests that mercury
5 emissions are more related to metallurgical than mining wastes. In fact, the highest
6 GEM emissions are recorded above highly contaminated anthrosols and wastes such as
7 those of the Almadenejos site (mean = 4220 µg g⁻¹ Hg), where low-tech metallurgical
8 practices during the 19th Century left a pollution legacy that extends well into the
9 present (Martínez-Coronado et al., 2011).

10 The Las Cuevas RGM (2007-2009 average = 0.148 ng m⁻³) (Table 1) is well
11 above concentrations measured in the European Arctic (Svalvard) with levels of <2-12
12 pg m⁻³ (<0.002-0.012 ng m⁻³) (Berg et al., 2003), or Europe and North America, with
13 levels around 40 pg m⁻³ (0.04 ng m⁻³) (AMAP/UNEP, 2008). Similar to RGM, the TPM
14 concentrations from Las Cuevas (2007-2009 average = 0.386 ng m⁻³) (Table 1) are well
15 above those measured in Europe and North America, with levels around 60 pg m⁻³ (0.06
16 ng m⁻³) (AMAP/UNEP, 2008).

17 Although light will enhance GEM emissions via photo-reduction and heat
18 transfer (Gustin et al., 2002), this could hardly apply to TPM. However, given that the
19 lower mean concentrations are observed in winter (0.228 ng m⁻³) and the highest in
20 spring (0.526 ng m⁻³) (Table 2), a “connection” may exist between TPM, light and heat.
21 In this regard, perhaps high temperatures facilitate liberation of small particles of
22 contaminated soil (otherwise glued by moist water) thus increasing TPM concentrations
23 (Fig. 4). Besides, given that these high temperatures will take place at daylight, a
24 connection to the latter can be also suggested. Less clear is the repetition of this pattern
25 in the case of RGM, with higher concentrations in spring (0.348 ng m⁻³) and lower in
26 winter (0.033 ng m⁻³) (Fig. 5) (Table 2).

27 Given that RGM and ozone do not show any discernible mathematical
28 relationship at Las Cuevas (r = 0.06), as it could have been the case (e.g., Lindberg and
29 Stratton, 1998; Sillman et al., 2005), an alternative agent should account for the
30 oxidation of Hg⁰_{gas} (GEM) to Hg²⁺_{gas} (RGM). In this regard, oxidation of GEM is also a
31 phenomenon interlinked with high concentrations of halogen species (e.g., Cl, Br, ClO,
32 BrO) (Berg et al., 2003; Sigler et al., 2009). However, different to other regions of
33 Europe where the halide species are probably derived from heterogeneous gas/solution
34 reactions at the interface of hygroscopic sea salt aerosols (Berg et al., 2003), the source

1 of halogens should be entirely different; after all, Las Cuevas is about 250 km away
2 from the nearest seaside in the Iberian Peninsula. Given that on the other hand the
3 geology does not indicate the existence of any potential sites for the generation of
4 halogen aerosols, we are left with only one, even though controversial origin for such
5 compounds. In this regard, the major anions in cattle urine are chloride (Cl⁻) and
6 bicarbonate (HCO₃⁻), whereas this urine is also the principal means of excretion of
7 boron (B⁻) and iodide (I⁻) (Bertram, 2009). Conspicuously, cows are raised as livestock
8 for meat at a cattle farm less than 700 m from the mine installations (Fig. 1B), thus a
9 source for aerosols could be found right there. Given that spring is the season in which
10 cows spend most time in open air feeding on the green pastures, this period could also
11 mark the peak in halogen aerosol production, which in turn would account for the GEM
12 partial oxidation to RGM (Fig. 5).
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

23 *4.2. Daily trends*

24
25 Although the general seasonal trends can be reasonably explained in terms of
26 well constrained physical-chemical phenomena for mercury atmospheric species, on a
27 daily basis the data apparently contradict what the common sense indicates for GEM
28 concentration. In this regard, instead of decreasing, GEM generally increases between
29 22:00 p.m. and 08:00 a.m. (Fig. 2). To explain this contradiction regarding light,
30 temperature and GEM concentration, we must go beyond the chemistry of mercury
31 species and enter the field of landscape and air stratification-turbulence on a 24 h basis.
32 The general landscape of the study area is characterized by hills and depressions (Fig.
33 1B), whereas day and night induce turbulence and stratification respectively, i.e., two
34 remarkable different patterns for air circulation with a crucial impact on mercury
35 removal-retention from the site. Air thermal inversion is a well understood phenomenon
36 at the large scale, when a layer of warm air settles over a layer of cooler air that
37 stratifies near to the ground, thus impeding the removal of pollutants from the surface.
38 In this regard, topography can play a key role in creating a temperature inversion as the
39 result of movement of cold air from mountains highs to the valleys. In this regard, given
40 the smaller scale of our study site, located at the bottom of a depression (Fig. 1B),
41 perhaps an urban (smaller-scale) analogue where the “topography” is provided by the
42 buildings and streets could well explain the Las Cuevas case. In a recent study Cheng et
43 al. (2010) found that under unstable stratification conditions, enhanced mean flow and
44 turbulence are observed in the streets. As a result, an improved pollutant removal
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 performance is observed. On the contrary, under stable stratification conditions, a
2 shallow layer of strong temperature inversion is found at the ground-level leeward
3 corner that suppresses the street-level pollutant removal. Turbulent unstable conditions
4 is what we might expect during the hot daylight hours of spring and summer at Las
5 Cuevas, whereas, the night will bring stable stratification, and therefore, GEM retention.
6 Although emission of GEM will be lower during the night, we should keep in mind that:
7 1) the deeper in the soil (in the range of a few cm), the more constant the temperatures
8 are, i.e., they will be less affected by changes in the air temperature; and 2) due to
9 thermal inversion GEM will be retained. Thus, we may expect an initial fall in GEM
10 concentration (as the air temperature decreases from day to night), followed by an
11 increase in the night as the warm soil keeps releasing GEM (that will accumulate near to
12 the ground). This trend is particularly clear in autumn and summer (Fig. 3).
13
14
15
16
17
18
19
20
21

22 On the other hand, RGM and TPM concentrations seem far more influenced by
23 anthropic activities at Las Cuevas. For example, regardless the investigated season,
24 RGM and TPM concentrations were higher during working days, thus indicating a clear
25 link between the handling of mercury by Mayasa and emissions (Fig. 4, 5). This is
26 particularly significant in the case of TPM, which in autumn, spring, and summer
27 display the highest concentrations during the central part of the day, thus coinciding
28 with working activities in the complex. For example, regardless the intensity, lorry
29 (truck) traffic will create a unique set of environmental impacts such as emissions of
30 fugitive dust.
31
32
33
34
35
36
37
38
39

40 *4.3. Correlation relationships between mercury species: doubtful connections*

41 Relationships between mercury species and meteorological variables such as
42 precipitation, wind speed, temperature, relative humidity, solar radiation, solar energy,
43 and ozone concentration proved to be disappointing from a strict mathematical point of
44 view (Table 3). One may argue that TPM and ozone display a correlation of 0.74,
45 however, different to the case of RGM, this seems to be more a mathematical artefact
46 than anything else; after all, liberation and movement of particulate does not depend on
47 chemical processes but on physical ones. A different matter is the higher correlations
48 found between the different mercury species (Table 3). However, even that may be
49 doubtful since these correlations were only found for 2008. Perhaps the absence of clear
50 relationships between mercury species pairs at Las Cuevas derives from the fact that
51 formation does not only depend on “natural” physical and chemical variables such as
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 temperature, light, or wind, but also on anthropic ones such as road traffic or shift hours
2 (among others). Thus we may be facing a case where the phenomena under
3 consideration have multiple factors influencing them. Moreover, given the very
4 different nature of them (natural versus anthropic), the actual relationships between the
5 studied variables (if any at all), may be truly complex and valid only for a particular
6 period of time on a particular day of the year. For example, road traffic changes every
7 now and then, mercury handling will not be always performed with the same absolute
8 care, because attitude towards work changes during the day (e.g., Baker et al., 2003),
9 thus computation of such erratic, random behaviours would be beyond the scope of this
10 work.
11
12
13
14
15
16
17
18
19

20 **Conclusions**

21 As expected GEM, RGM and TPM showed high concentrations at Las Cuevas. These
22 high mercury levels are between one and two orders of magnitude larger than those
23 from background areas from Europe (including Arctic) and North America. Given that
24 no significant mathematical relationships between RGM and O₃ were found in the time
25 series, we are left with only one option to explain formation of reactive mercury via
26 photochemical oxidation in the presence of halogen species (Berg et al., 2002; Sigler et
27 al., 2009). Besides, the time series show a strong relationship between industrial
28 activities at Las Cuevas and increase/decrease in GEM, RGM and TPM concentration.
29 Thus, weekends and summer holidays correlate well with a decrease of the levels of
30 mercury species. Natural phenomena also play an important role in the fluctuations,
31 such as: 1) heat and liberation of TPM from the ground soil; and 2) heat and the
32 increase of GEM at a seasonal scale. On the other hand, we noted that GEM increases
33 during night hours could be related to air stratification suppressing pollutant removal by
34 gas entrapment near to the ground surface (e.g., Cheng et al., 2010). The absence of
35 clear relationships between Hg species and atmospheric variables as well as between Hg
36 species throughout 2007-2009 may be a consequence of mixed natural and anthropic
37 phenomena which is difficult to assess from a strict mathematical point of view.
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 **Acknowledgements**

55 This study has been partly funded by the European LIFE-Environment programme
56 through project MERSADE (LIFE06 ENV/ES/PREP/03), as well as by the Spanish
57 Ministry of “Economía y Competitividad” through Project CGL2009-13171-C03-01,
58
59
60
61
62
63
64
65

1 and by Castilla-La Mancha Regional Government “Consejería de Educación” Project
2 PIII109-0142-4389. Prof DR. M.S. Gustin (Univ. Nevada, Reno), helped us (AMC) in
3 the initial steps of this study.
4
5
6

7 **References**

8
9 Abbott ML, Lin, C-J, Martian P, Einerson JJ. Atmospheric mercury near Salmon Falls
10 Creek Reservoir in southern Idaho. *Appl Geochem* 2008;23:438-453.

11
12 AMAP/UNEP. Technical background report to the global atmospheric mercury
13 assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemical
14 Branch, 159 pp, 2008, [http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/
15 Mercury_Publications/GlobalAtmosphericMercuryAssessmentSourcesEm/tabid/
16 3618/Default.aspx](http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/Mercury_Publications/GlobalAtmosphericMercuryAssessmentSourcesEm/tabid/3618/Default.aspx)

17
18 Baker A, Roach G, Ferguson S, Dawson D. The impact of different rosters on employee
19 work and non-work time preferences. *Time Soc* 2003;12:315-332.
20

21
22 Berg T, Sekkesåter S, Steinnes E, Valdal AK, Wibetoe G. Springtime depletion of
23 mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Sci Tot Environ*
24 2003;304:43-51.
25

26
27 Bertram J. Effects of cow urine and its constituents on soil microbial populations and
28 nitrous oxide emissions. PhD thesis, Lincoln University, NZ, 244 pp, 2009,
29 [http://researcharchive.lincoln.ac.nz/dspace/bitstream/10182/1334/3/Bertram_
30 PhD.pdf](http://researcharchive.lincoln.ac.nz/dspace/bitstream/10182/1334/3/Bertram_PhD.pdf)

31
32 Cheng WC, Liu, CH, Leung DYC. Large-eddy simulation of turbulent transport in
33 urban street canyons in different thermal stabilities. Fifth International
34 Symposium on Computational Wind Engineering (CWE2010) Chapel Hill,
35 North Carolina, USA May 23-27, 2010, [ftp://ftp.atdd.noaa.gov/pub/
36 cwe2010/Files/Papers/064_Liu.pdf](ftp://ftp.atdd.noaa.gov/pub/cwe2010/Files/Papers/064_Liu.pdf)

37
38 EUR-Lex, Access to European Union Law. Communication from the Commission to
39 the Council and the European Parliament - Community Strategy Concerning
40 Mercury [SEC (2005) 101], 2005, [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/
41 LexUriServ.do?uri=CELEX:52005DC0020:EN:NOT](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52005DC0020:EN:NOT).

42
43 European Union. LIFE news. LIFE Unit, Directorate General Environment, European
44 Commission, N°11/06, November 2006, [http://81.188.27.167/
45 environment/life/
46 news/lifeflash/lifenews11_06.htm](http://81.188.27.167/environment/life/news/lifeflash/lifenews11_06.htm)

- 1 European Commission. LIFE project provides mercury storage solution. Life-
2 Environmental Project, News, 2010, [http://ec.europa.eu/environment/life/news/
3 newsarchive2010/august/index.htm](http://ec.europa.eu/environment/life/news/newsarchive2010/august/index.htm)
4
- 5 Fernández-Patier R, Ramos-Díaz MC. Informe del Ejercicio de Intercomparación de
6 Mercurio Gaseoso total en aire ambiente "IN SITU" (año 2011). Ined. Report,
7 Instituto de Salud Carlos III, Centro Nacional de Sanidad Ambiental, Área de
8 Contaminación Atmosférica. Ministerio de Economía y Competitividad,
9 España., 2011, 7 pp.
- 10 Gustin MS, Biester H, Kim Ch. Investigation of the light-enhanced emission of mercury
11 from naturally enriched substrates. *Atmos Environ* 2008;36:3241-3254.
12
- 13 Hall BD, Olson ML, Rutter AP, Frontiera RR, Krabbenhoft DP, Gross DS, Yuen M,
14 Schauer JJ. Atmospheric mercury speciation in Yellowstone National Park. *Sci
15 Tot Environ* 2006;367:354-366.
16
- 17 Higuera P, Oyarzun R, Lunar R, Sierra J, Parra J. The Las Cuevas deposit, Almaden
18 district (Spain): An unusual case of deep-seated advanced argillic alteration
19 related to mercury mineralization. *Mineral Deposita* 1999;34:211-214.
20
- 21 Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. A first insight into mercury
22 distribution and speciation in the Almadén mining district, Spain. *J Geochem
23 Explor* 2003;80:95-104.
24
- 25 Higuera P. Oyarzun R, Lillo J, Sánchez Hernández JC, Molina JA, Esbrí JM, Lorenzo
26 S. The Almadén district (Spain): anatomy of one of the world's largest Hg-
27 contaminated sites. *Sci Tot Environ* 2006;356:112-124.
28
- 29 Hylander LD, Meili M. 500 years of mercury production: global annual inventory by
30 region until 2000 and associated emissions. *Sci Tot Environ*, 2003;304:13-27.
31
- 32 ISO/IEC Guide 43-1. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons Part 1:
33 Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing, 1997,
34 <http://www.iso.org>.
35
- 36 Landis MS, Stevens RK, Schaedlich F, Prestbo EM. Development and characterization
37 of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic
38 reactive gaseous mercury in ambient air. *Envir Sci Tech Lib* 2002a;36:3000-
39 3009.
40
- 41 Landis MS, Keeler GJ. Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the
42 Lake Michigan Mass Balance Study. *Envir Sci Tech Lib* 2002b;36:4518-4524.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- Lindberg SE, Stratton WJ. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Envir Sci Tech Lib* 1998;32:49-57.
- Llanos W. Modelización de las emisiones de mercurio gaseoso a la atmosfera en el distrito minero de Almadén (Provincia de Ciudad Real). PhD thesis, Universidad Complutense, Madrid, Spain, 2011, 264 pp.
- Llanos W, Higuera P, Oyarzun R, Esbrí JM, López Berdonces EM, García Noguero A, Martínez-Coronado A. The MERSADE (European Union) project: Testing procedures and environmental impact for the safe storage of liquid mercury in the Almadén district, Spain. *Sci Tot Environ* 2010;408:4901-4905.
- Lyman SN, Gustin MS. Speciation of atmospheric mercury at two sites in northern Nevada, USA. *Atmos Environ* 2008;42:927-939.
- Martínez-Coronado A, Oyarzun R, Esbrí JM, Llanos W, Higuera P. Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861 AD) and surrounding areas. *J Geochem Explor* 2011;109: 70-77.
- Peterson C, Gustin M. Mercury in the air, water and biota at the Great Salt Lake (Utah, USA). *Sci Tot Environ* 2008;405:255-268.
- Poissant L, Pilote M, Beauvais C, Constant P, Zhang HH. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hgp) in southern Québec, Canada. *Atmos Environ* 2005;275-1287.
- Sigler JM, Mao H, Talbot R. Gaseous elemental and reactive mercury in Southern New Hampshire. *Atmos Chem Phys* 2009;9:1929-1942.
- Sillman S, Marsik F, Al-Wali KI, Keeler GJ, Landis MS. Models for the formation and transport of reactive mercury: results for Florida, the Northeastern U.S. and the Atlantic Ocean. Fifth Air Quality Conference: Mercury, Trace Elements, SO₃ and Particulate Matter, Arlington, VA., September 19-21, 2005, <http://www-personal.umich.edu/~sillman/web-publications/SillmanHg-AQV05.pdf>
- Tekran. Tekran 2537 CVAFS automated ambient air analyzer. Tekran Products, Ambient Air, 2012, <http://www.tekran.com/products/ambient-air/tekran-model-2537-cvafs-automated-mercury-analyzer/>
- UNEP. Developments and progress on mercury storage in other countries. Latin America and Caribbean (LAC) Mercury Storage Project, LAC Mercury Storage

Captions to the figures:

Figure 1: A) Location of the Almadén Mining District and Las Cuevas. B) Oblique, 3D image (looking SE) depicting the Las Cuevas site and main features discussed in the text.

Figure 2: Seasonal variations in GEM, RGM, TPM, and O₃ concentrations. Data: hourly means for the 2007¹-2009 period, except for ozone (2009 only). GEM: Gaseous Elemental Mercury; RGM: Reactive Gaseous Mercury; TPM: Total Particulate Mercury; O₃: Ozone. ¹: November and December.

Figure 3: Variations in GEM concentration in terms of seasons and weekdays versus weekends. Data: hourly means for the 2007¹-2009 period. GEM: Gaseous Elemental Mercury. ¹: November and December.

Figure 4: Variations in TPM concentration in terms of seasons and weekdays versus weekends. Data: hourly means for the 2007¹-2009 period. TPM: Total Particulate Mercury. ¹: November and December.

Figure 5: Variations in RGM concentration in terms of seasons and weekdays versus weekends. Data: hourly means for the 2007¹-2009 period. RGM: Reactive Gaseous Mercury. ¹: November and December.

Table 1[Click here to download Table: Table_1.doc](#)

		2007-2009 ¹	2007 ²	2008	2009
GEM (ng m ⁻³)	Mean ± SD	226.11 ± 407.50	123.97 ± 84.17	263.50 ± 506.58	198.13 ± 255.33
	Range	0 - 9828	7.14 - 981.71	1.15 - 9828	0 - 9517
RGM (ng m ⁻³)	Mean ± SD	0.148 ± 0.403	0.07 ± 0.119	0.156 ± 0.585	0.154 ± 0.271
	Range	0 - 9.307	0 - 1.5	0 - 9.307	0 - 5.710
TPM (ng m ⁻³)	Mean ± SD	0.386 ± 0.814	0.135 ± 0.142	0.219 ± 0.502	0.502 ± 0.956
	Range	0 - 15.875	0.014 - 0.963	0 - 5.980	0.003 - 15.875
O ₃ (mg m ⁻³)	Mean ± SD				0.085 ± 0.043
	Range				0 - 0.3

Table 1: Mean results, standard deviations (SD), and ranges for the different mercury species and ozone (O₃) through 2007-2009. 1: Mean. 2: November and December only. GEM: Gaseous Elementary Mercury; RGM: Reactive Gaseous Mercury; TPM: Total Particulate Mercury. Based on mean hourly data.

Table 2[Click here to download Table: Table_2.doc](#)

	Winter	Autumn	Spring	Summer
GEM	127.18 ± 164.22 <i>80.04</i>	242.23 ± 215.98 <i>172.45</i>	280.56 ± 392.37 <i>116.46</i>	223.72 ± 281.05 <i>125.04</i>
RGM	0.033 ± 0.067 <i>0.017</i>	0.084 ± 0.282 <i>0.033</i>	0.348 ± 0.506 <i>0.146</i>	0.080 ± 0.057 <i>0.06</i>
TPM	0.228 ± 0.451 <i>0.093</i>	0.422 ± 0.791 <i>0.158</i>	0.526 ± 1.017 <i>0.158</i>	0.401 ± 0.577 <i>0.227</i>

Table 2: Seasonal variations in mean results, standard deviations (SD), and modes (in italics) for the different mercury species. GEM: Gaseous Elementary Mercury; RGM: Reactive Gaseous Mercury; TPM: Total Particulate Mercury. Based on mean hourly data.

Table 3[Click here to download Table: Table_3.doc](#)

		2007-2009	2007 ¹	2008	2009
		r	r	r	r
GEM <i>vs</i>	Precipitation	-0.03	0.05	-0.04	-0.03
	Wind speed	-0.09	0.00	-0.12	-0.10
	Temperature	0.20	0.29	0.22	0.19
	Relative humidity	-0.18	-0.33	-0.26	-0.14
	Solar radiation	0.10	0.31	0.12	0.08
	Solar energy	0.12	0.31	0.19	0.08
	Ozone				0.23
RGM <i>vs</i>	Precipitation	-0.01	0.04	-0.05	0.00
	Wind speed	0.03	0.03	-0.08	0.10
	Temperature	0.14	0.34	0.11	0.18
	Relative humidity	-0.18	-0.32	-0.23	-0.20
	Solar radiation	0.14	0.27	0.13	0.17
	Solar energy	0.16	0.27	0.19	0.17
	Ozone				0.06
TPM <i>vs</i>	Precipitation	-0.03	-0.05	-0.05	-0.02
	Wind speed	0.01	-0.02	-0.08	0.02
	Temperature	0.22	-0.16	0.09	0.24
	Relative humidity	-0.29	-0.28	-0.27	-0.28
	Solar radiation	0.15	0.07	0.12	0.15
	Solar energy	0.17	0.07	0.18	0.15
	Ozone				0.74
Hg species	GEM <i>vs</i> RGM	0.35	0.16	0.75	0.09
	GEM <i>vs</i> TPM	0.65	0.15	0.79	0.60
	RGM <i>vs</i> TPM	0.40	-0.07	0.84	0.09

Table 3: Correlation coefficients (r) for the different mercury species and meteorological parameters, and between mercury species. 1: November and December only. GEM: Gaseous Elemental Mercury; RGM: Reactive Gaseous Mercury; TPM: Total Particulate Mercury. *vs*: versus. Based on mean hourly data.

Figure 1
[Click here to download high resolution image](#)

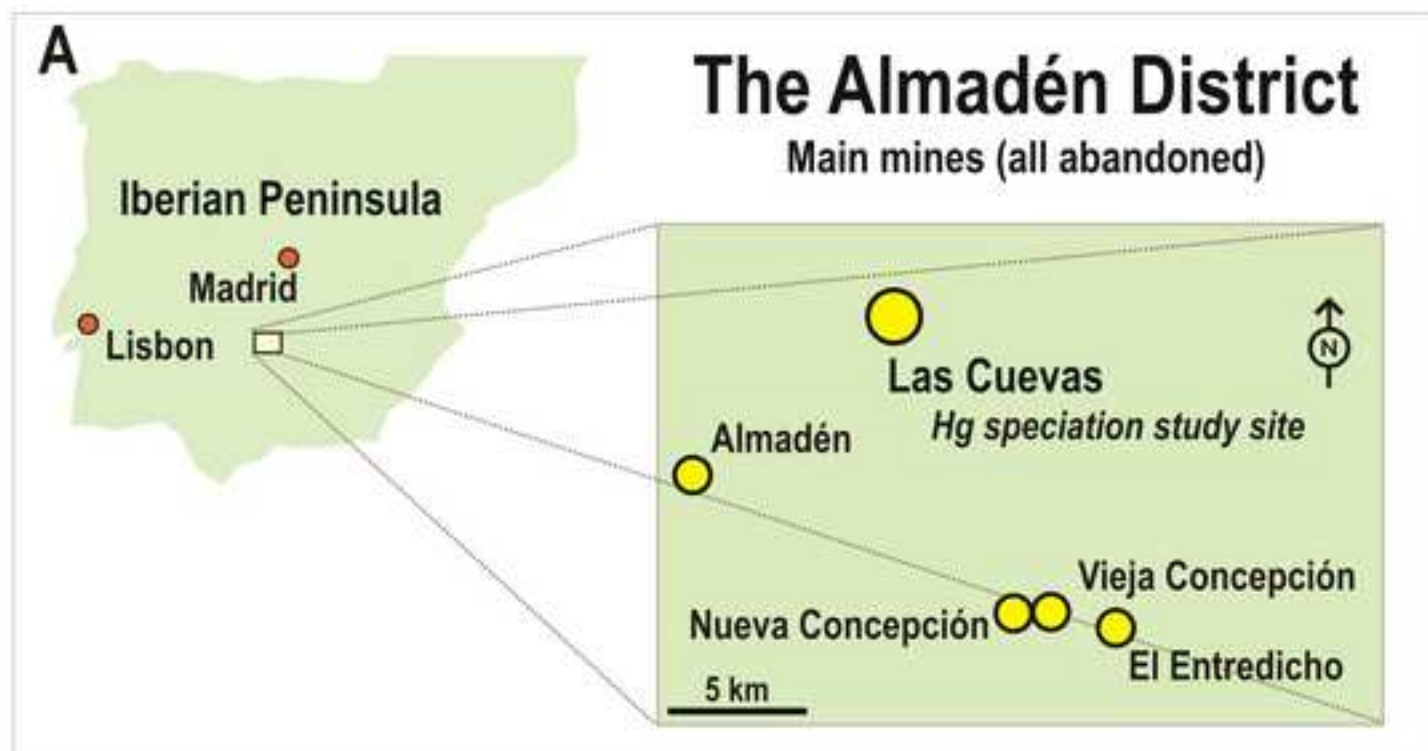


Figure 2

[Click here to download high resolution image](#)

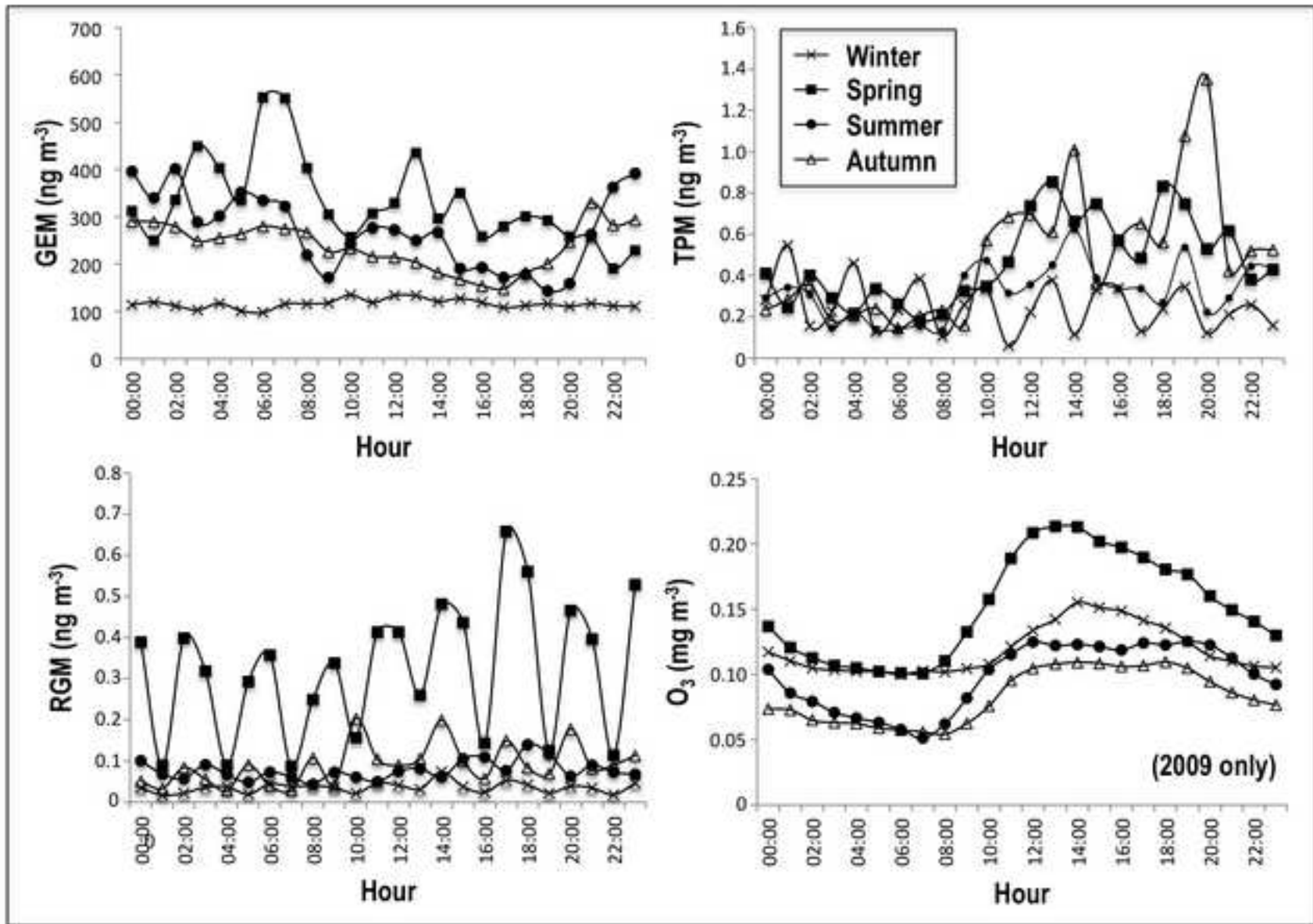


Figure 3
[Click here to download high resolution image](#)

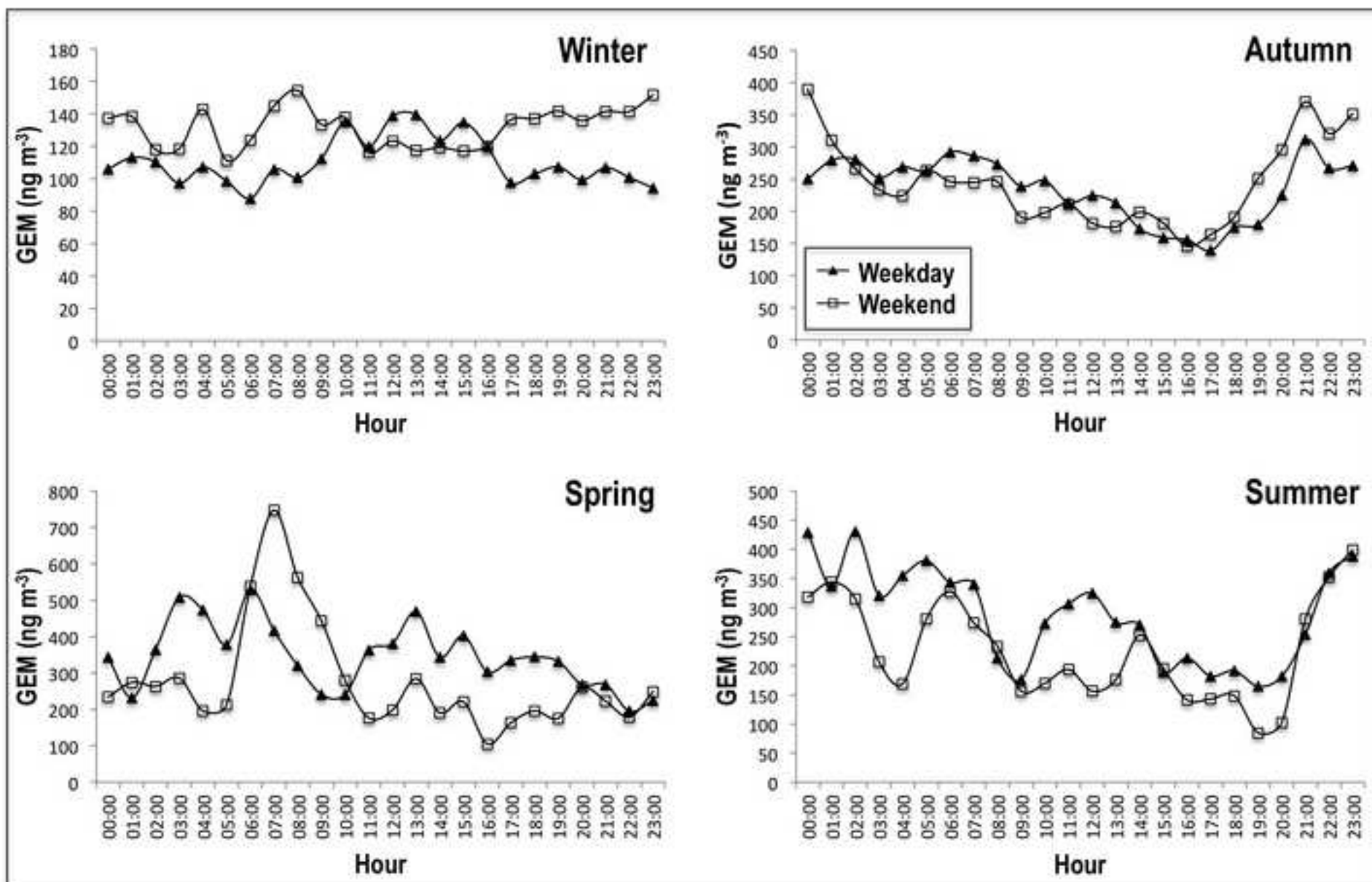


Figure 4
[Click here to download high resolution image](#)

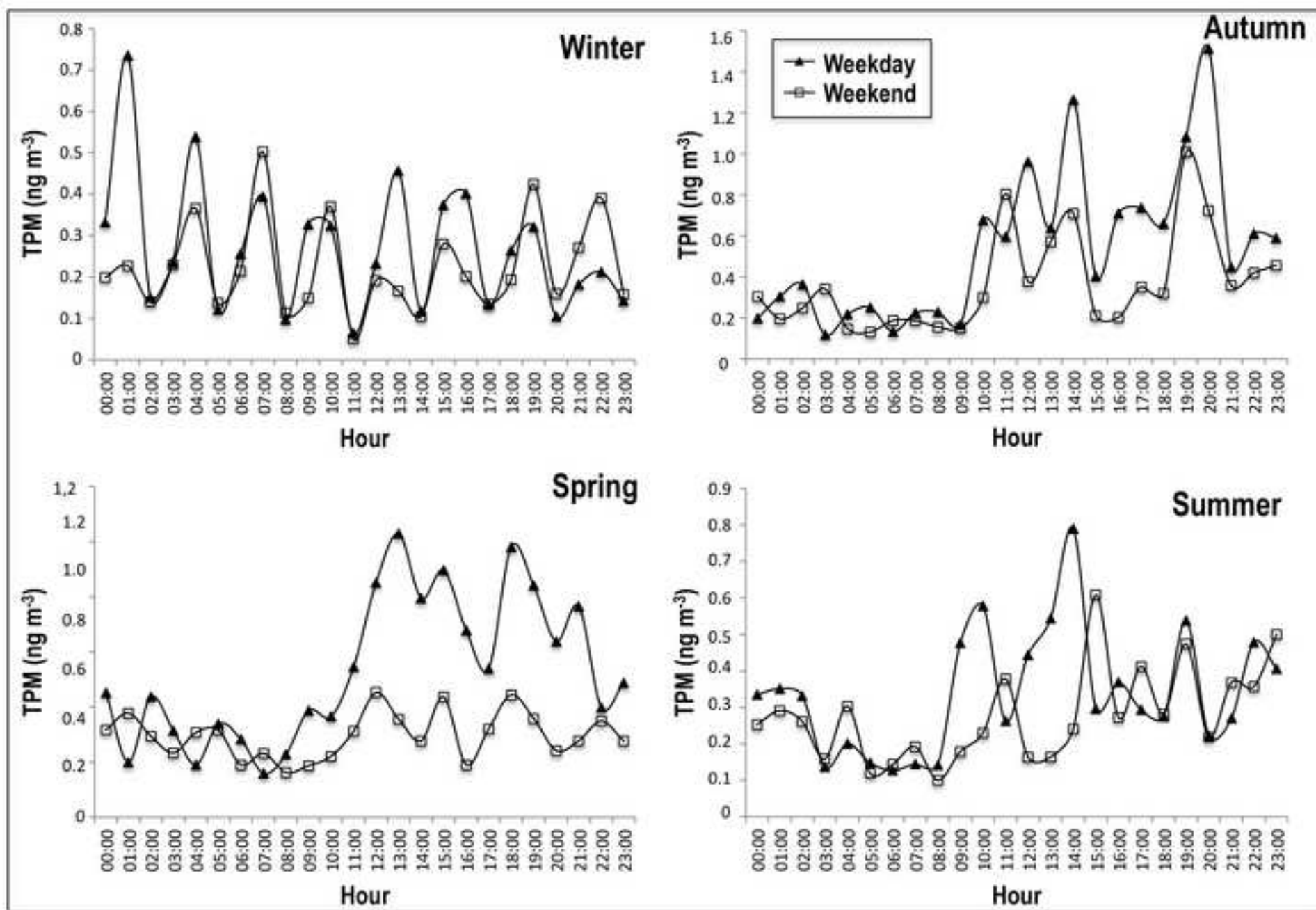


Figure 5
[Click here to download high resolution image](#)

