

Estudio del Comportamiento y  
Distribución del Mercurio Presente  
en Muestras de Suelo Recogidas  
en la Ribera del Río Valdeazogues

M. A. Lominchar

M. J. Sierra

J. Rodríguez

R. Millán



Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales  
<http://www.060.es>

**Depósito Legal:** M -14226-1995

**ISSN:** 1135 - 9420

**NIPO:** 471-10-042-2

Editorial CIEMAT

## CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

SURFACE CONTAMINATION; MERCURY, SPAIN; ENVIRONMENTAL IMPACTS; SOILS;  
HEAVY METALS; WATER

**Estudio del Comportamiento y Distribución del Mercurio Presente en Muestras de Suelo  
Recogidas en la Ribera del Río Valdeazogues**

Lominchar, M.A.; Sierra, M.J.; Rodríguez, J.; Millán, R.

36 pp. 19 figs. 50 refs.

**Resumen:**

El principal objetivo de este estudio es determinar el comportamiento del mercurio en el suelo de la ribera del río Valdeazogues (Almadén, Ciudad Real, España) a través del procedimiento de extracción secuencial en seis pasos desarrollado en el CIEMAT y la comprobación de la relación entre el porcentaje de materia orgánica en el suelo y el porcentaje de mercurio asociado a las fracciones intercambiables y oxidables del mismo.

Los resultados muestran que las concentraciones de mercurio total en el suelo están comprendidas entre  $116,7 \pm 24,3$  y  $245,5 \pm 59,6$  mg kg<sup>-1</sup> de Hg llegando incluso a concentraciones de  $350,9 \pm 68,6$  mg kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, la concentración de mercurio fácilmente disponible supone un porcentaje menor del 0,15% del mercurio total medido en las muestras. Además, el mercurio soluble es menor de 0,037 mg kg<sup>-1</sup>, por lo que los procesos de lixiviación y transporte de mercurio a las aguas superficiales y subterráneas serán muy reducidos.

Respecto a la distribución del mercurio entre las diferentes fracciones del suelo, dicho metal se encuentra principalmente asociado a las fracciones más resistentes del suelo, siendo éstas las correspondientes a: oxihidróxidos cristalinos de hierro y manganeso, absorbido a la materia orgánica y residuo final.

**Study of the Behavior and Distribution of Mercury in Soil Samples Collected on the  
Banks of the Valdeazogues River**

Lominchar, M.A.; Sierra, M.J.; Rodríguez, J.; Millán, R.

36 pp. 19 figs. 50 refs.

**Abstract:**

The main objective of this study is to determine the behavior of mercury in the soil of the Valdeazogues river (Almadén, Ciudad Real, Spain) by using a six-step sequential extraction procedure (CIEMAT) and checking the relationship between the percentage of organic matter in soil and the percentage of mercury associated with the exchangeable and oxidizable fractions.

The results show that total mercury concentrations in soil range from  $116.7 \pm 24.3$  to  $245.5 \pm 59.6$  mg kg<sup>-1</sup> of Hg even to concentrations of  $350.9 \pm 68.6$  mg kg<sup>-1</sup>. However, the available mercury concentration is a smaller percentage of 0.15% of total mercury measured in the samples. Also, the soluble mercury is less than 0,037 mg kg<sup>-1</sup>, so that, the leaching process and transport of mercury to surface water and groundwater are very slow. With regard to the distribution of mercury between the different fractions of soil, the metal is associated with more resistant soil fractions, these are: crystalline Fe-Mn oxyhydroxides, organic matter absorbed and the final residue.



## ***Agradecimientos***

El presente trabajo se realizó como prácticas para el Máster de gestión y tratamiento de residuos, título propio de la Universidad Autónoma de Madrid, por lo que les quiero dar las gracias a sus organizadores, sobre todo a sus directoras, Isabel Herráez y Nely Carreras por la docencia recibida.

Además, quiero ofrecer mi sincera gratitud a Rocío Millán por haberme facilitado la oportunidad de trabajar en la Unidad de Degradación en Suelos del departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). También, especial mención a María José Sierra y Javier Rodríguez Alonso por su paciencia y comprensión, que no dudaron en ningún momento a enseñarme todo lo que he aprendido y haber hecho que mi estancia en el CIEMAT haya sido una gran experiencia.

A mi familia, gracias por haberme apoyado siempre en todas las decisiones que he tomando, estando siempre de acuerdo en cada una de ellas y dándome su respaldo para llevarlas a cabo.

Y por último, les doy las gracias al resto de personas que han hecho posible que este trabajo haya salido adelante y que son: Tomas Schmid, Sandra Carrasco, Francisco Javier Díaz, Carmen Luchi, Celia Rico, Laura García e Isabel López.



# ÍNDICE

---

1. Introducción y objetivos .....	1
1.1. El mercurio .....	1
1.1.1. Historia del Mercurio.....	1
1.1.2. Propiedades físico-químicas del mercurio .....	1
1.1.3. Comportamiento del mercurio .....	2
1.1.3.1. Ciclo Biogeoquímico.....	2
1.1.3.2. Toxicidad .....	3
1.1.3.3. Mercurio en suelo.....	4
1.1.4. Legislación actual .....	6
1.2. Área de estudio .....	8
1.2.1. Situación geográfica .....	8
1.2.2. Climatología.....	8
1.2.3. Geología .....	9
1.2.4. Recursos hídricos .....	10
1.3. Objetivos .....	10
2. Materiales y métodos .....	11
2.1. Recogida de muestras .....	11
2.2. Preparación y acondicionamiento de muestras.....	12
2.3. Caracterización físico-química de las muestras de suelo .....	12
2.3.1. Medida del pH.....	13
2.3.2. Medida de la CE .....	13
2.3.3. Determinación de la materia orgánica del suelo por oxidación (Método Walkey-Black).....	13
2.4. Medida de concentración de mercurio.....	13
2.4.1. Extracción secuencial.....	13
2.4.2. Funcionamiento del AMA .....	15
2.4.3. Validación de los resultados dados por el AMA 254.....	17
3. Resultados y discusión.....	18

3.1. Parámetros físico-químicos .....	18
3.2. Mercurio en el suelo.....	19
3.2.1. Concentración de mercurio total en los años 2007 y 2008 .....	19
3.2.2. Extracción secuencial del mercurio .....	21
3.2.2.1. Porcentajes de mercurio total asociado a las distintas fracciones del suelo ....	22
3.2.2.2. Mercurio lixiviable.....	25
3.2.2.3. Mercurio fácilmente disponible.....	25
3.2.3. Relación de la cantidad de materia orgánica en el suelo con la concentración de mercurio en la fracción 2 y 6. ....	25
3.2.3.1. Relación del porcentaje de materia orgánica con la concentración de mercurio en la fracción 2 .....	26
3.2.3.2. Relación del porcentaje de materia orgánica con la concentración de mercurio en la fracción 6. ....	26
4. Conclusiones.....	26
5. Referencias Bibliográficas.....	27
6. Anexos.....	31
6.1 ANEXO I PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	31
1.1. Medición del pH por medio de pH-metros .....	31
1.1.1. Fundamento. Principio del método .....	31
1.1.2. Material.....	31
1.1.3. Calibración del pH-metro modelo Orion 250 A .....	31
1.1.4. Procedimiento .....	31
2.1. Medición de la conductividad eléctrica en una suspensión de mezcla suelo-líquido (1:2,5) y (1:5) .....	32
2.1.1. Fundamento. Principio del método .....	32
2.1.2. Materiales.....	32
2.1.3. Calibración del conductímetro modelo Crison EC-Meter Basic 30 <sup>+</sup> .....	32
2.1.4. Procedimiento .....	32
3.1. Determinación de la materia orgánica del suelo por oxidación (Método de Walkey-Black .....	33
3.1.1. Fundamento. Principio del método .....	33
3.1.2. Materiales.....	33
3.1.3. Reactivos.....	33

3.1.4. Procedimiento .....	34
3.1.5. Resultados .....	34
4.1. Etapas de la Extracción Secuencial SEP CIEMAT .....	34

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1	Propiedades del mercurio	1
Tabla 2	Niveles de referencia del mercurio	7
Tabla 3	Coordenadas de los puntos de muestreo	11
Tabla 4	Análisis del suelo por Schmid <i>et al.</i> , 2008	12
Tabla 5	Secuencias extractivas BCR, Tessier Y SEP CIEMAT	14
Tabla 6	Componentes del AMA 254	16
Tabla 7	Validación de resultados del AMA 254	18
Tabla 8	Media de valores de pH, CE y %MO (Schmid <i>et al.</i> , 2008)	18
Tabla 9	Valores de pH, CE y %MO (Schmid <i>et al.</i> , 2008)	19
Tabla 10	Media de Valores de mercurio total	19
Tabla 11	Concentración de mercurio total	21
Tabla 12	Comparación del mercurio en las fracciones del suelo	22
Tabla 13	Porcentaje de mercurio disponible en Castilseras, Almadenejos y zona de estudio	25

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1	Ciclo biogeoquímico del mercurio	3
Figura 2	Biomagnificación del mercurio en medio acuático	4
Figura 3	Especiación del Hg (II) según pH y Eh	5
Figura 4	Estabilidad del Mercurio según pH y Eh	5
Figura 5	Retención del mercurio en los diferentes componentes del suelo	6
Figura 6	Situación de Almadén	8
Figura 7 y 8	Climogramas 2007 y 2008	9
Figura 9	Red hidrográfica de Almadén	10
Figura 10	Ubicación de los puntos de muestreo	11
Figura 11	Secado de muestras al aire	12
Figura 12	Centrifugadora	15
Figura 13 y 14	Microondas y vasos de digestión	15
Figura 15	Esquema AMA 254	16
Figura 16	AMA 254	17
Figura 17	Gráfico cajas y bigotes mercurio total en 2007 y 2008	20
Figura 18	Distribución del mercurio en las fracciones del suelo	23
Figura 19	Distribución media del Hg en cada etapa de extracción secuencial	24



## 1. Introducción y objetivos

### 1.1. El mercurio

#### 1.1.1. Historia del Mercurio

El mercurio es un elemento que ha sido utilizado desde la antigüedad debido a la gran variedad de aplicaciones que posee. Un ejemplo de ello se encuentra en restos encontrados pertenecientes a los antiguos imperios egipcios y chinos donde se evidencia el uso del cinabrio (HgS) como pintura para la piel (Kira-Othmer, 1964). Otros, como los fenicios, (700 a.C) utilizaban dicho metal pesado para el proceso de recuperación de oro.

Además, el mercurio fue utilizado con fines médicos, tanto en la época griega y romana como posteriormente en el siglo XV, donde se comenzó a emplear para el tratamiento de la sífilis continuándose su aplicación incluso hasta principios del siglo XX, aunque en esa misma época ya existían estudios donde se mencionaban los efectos perjudiciales del mercurio en la salud humana.

Otras aplicaciones a lo largo de la historia han sido: tacómetros, termostatos, enchufes, luminarias, electrodos de referencia de medición de potenciales, pigmentos, o pesticidas, como amalgamas de plata para empastes de dientes. Todo ello gracias a la tendencia del mercurio a formar aleaciones con muchos otros metales, tener carácter líquido a temperatura ambiente y una conductividad del calor pobre pero buena conductividad eléctrica (Adriano, 2001).

#### 1.1.2. Propiedades físico-químicas del mercurio

El mercurio es un metal cuyo símbolo químico es Hg, en el sistema periódico se ubica en el grupo IIB (metales de transición). Algunas de las propiedades del mercurio se muestran en la Tabla 1.

PROPIEDADES DEL MERCURIO			
Nº Atómico	80	Formas en la naturaleza	Estado nativo Complejos inorgánicos Complejos orgánicos Sulfuros mercúricos y Sulfosales mercúricas estables
Peso Atómico	200,59		
Punto de fusión	-38,9°C		
Punto de ebullición	356,6°C		
Densidad	13,55 g/cm <sup>3</sup> a 25°C	Minerales principales	Cinabrio Livigstonia Metacinabrio
Solubilidad	6*10 <sup>-5</sup> g/l a 25°C		
Presión de vapor	1,22*10 <sup>-5</sup> mm a 20°C 2,8*10 <sup>-5</sup> mm a 30°C		
Estado de oxidación	0, I y II		

Tabla 1: Propiedades del mercurio (Adriano, 1986)

Como se puede observar, el mercurio posee una baja solubilidad en agua y una alta volatilidad que le permite su presencia en la atmósfera en forma de mercurio elemental, también existen sales de mercurio volátiles como el cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) pero éstas son solubles en agua provocando que se depositen mucho más rápido, disminuyendo su tiempo en la atmósfera.

Los estados de oxidación del mercurio son tres: 0 (elemental), I (mercurioso) y II (mercúrico). Los estados de oxidación mercúrico y mercurioso forman un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos que son las formas en las que se encuentra el mercurio en el medio ambiente (Fergusson, 1991). En raras ocasiones se encuentra este metal en estado puro, es decir, como metal líquido.

Los estados mercúrico y mercurioso pueden formar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, siendo las especies inorgánicas de mercurio más comunes en el medio ambiente:  $\text{Hg}$  (II),  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  y  $\text{HgS}$ ; mientras que los compuestos orgánicos son el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ), cloruro de metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) y etilmercurio ( $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ); y en menores proporciones otros organomercuriales como dimetilmercurio ( $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ) o fenilmercurio (EPA, 1997).

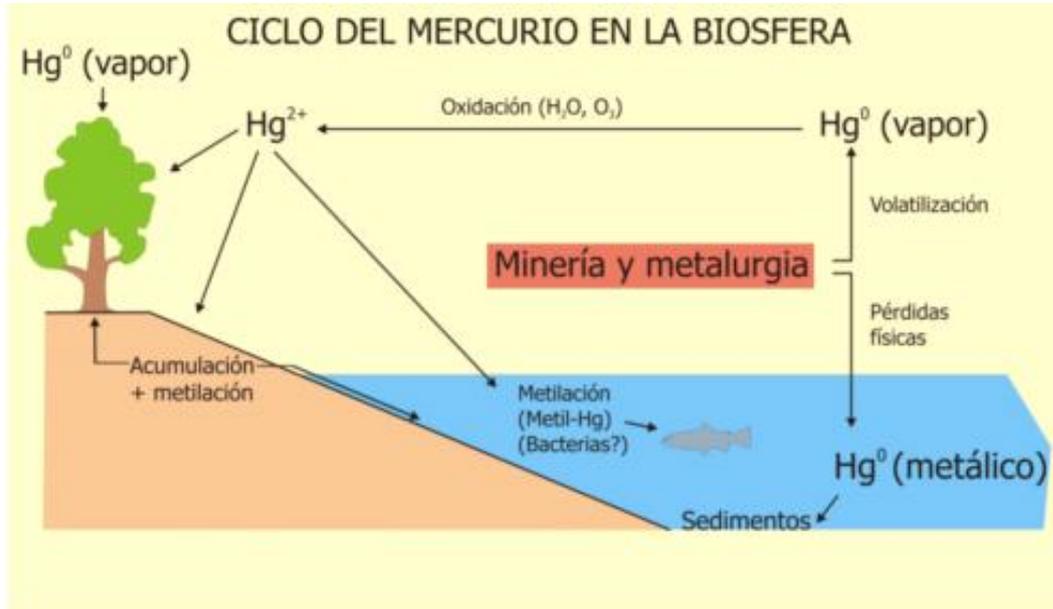
La solubilidad que poseen las especies inorgánicas son variadas, un ejemplo de ello son el cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) y el sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ), el primero es muy soluble en agua a diferencia del segundo debido a que su alta afinidad al azufre lo hace casi inerte. Mientras, la mayoría de los compuestos orgánicos que se forman con el mercurio no son solubles y no reaccionan con ácidos débiles o bases.

### **1.1.3. Comportamiento del mercurio**

#### **1.1.3.1. Ciclo Biogeoquímico**

El ciclo biogeoquímico del mercurio comienza con su liberación al medio a partir de la erosión de rocas que contienen dicho metal. De ahí, pasa tanto a las aguas superficiales como subterráneas llegando finalmente a los océanos. En ambos medios, corteza terrestre y océanos, allí tienen lugar reacciones de desgasificación y volatilización del mercurio, pasando de este modo a la atmósfera. A diferencia de los ciclos de otros metales, el ciclo del mercurio posee una fase atmosférica dominante. Estudios realizados, estiman que las emisiones naturales de gases son las responsables de dos tercios del mercurio que existe en la atmósfera, siendo las liberaciones provocadas por el hombre un tercio del total (Berlín, 1986; Burg y Greenwood; 1991). Pero, publicaciones más recientes estiman que entre el 40 y 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas (Gaona, 2004). Estas fuentes principalmente proceden de la combustión del carbón, la explotación minera, la industria metalúrgica, la incineración de residuos y las plantas cloro-álcali.

El mercurio una vez que se encuentra en la atmósfera puede recorrer grandes distancias, transformándose durante el trayecto mediante procesos de foto-oxidación en compuestos solubles que precipitan pudiendo pasar de este modo a la biosfera. Además existe una deposición seca de partículas y mercurio gaseoso sobre los suelos y vegetación. Este ciclo se encuentra representado en la Figura 1.



**Figura 1:** Ciclo del Hg en la biosfera y fenómenos de especiación (Fuente: [http://www.ucm.es/info/crismine/HTML\\_Almacen/Almacen\\_contaminacion.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almacen/Almacen_contaminacion.htm))

### 1.1.3.2. Toxicidad

El mercurio es un contaminante global y uno de los metales pesados más tóxicos. Pero su grado de toxicidad depende de la forma en la que se encuentre siendo las orgánicas, en concreto el metilmercurio y el dimetilmercurio, las formas más dañinas.

La entrada del metilmercurio en la cadena alimentaria parte de la formación de este compuesto gracias a la acción microbiana. Estas bacterias pueden ser consumidas directamente por seres vivos o excretar el metilmercurio pasando rápidamente al fitoplancton que a su vez consumirían otros organismos superiores en la cadena trófica. Como la tasa con la que los animales acumulan metilmercurio es más rápida que su capacidad de excretarlo se produce un incremento de las concentraciones de mercurio en la cadena trófica (biomagnificación). Las cadenas alimentarias acuáticas suelen tener niveles más altos que las terrestres, por lo que la biomagnificación acuática (Figura 2) suele llegar a valores mayores.

La toxicidad del mercurio se produce por la alta afinidad que posee por los grupos SH- que reemplazan al hidrógeno, pudiendo también reaccionar con grupos carboxilo, amida y fosforilo, lo que provoca graves alteraciones en proteínas con actividad enzimática, funciones de transporte y estructurales. Los efectos que provoca en humanos el mercurio son principalmente a nivel de sistema nervioso, provocando la disminución de la habilidad para aprender, pérdida de memoria, temblores, sordera, cambios en la visión, incoordinación de

músculos y cambio en la personalidad. Otros efectos que pueden darse es daño al ADN y cromosomas, irritación de la piel, daño en el espermatozoides, defectos de nacimientos y abortos.

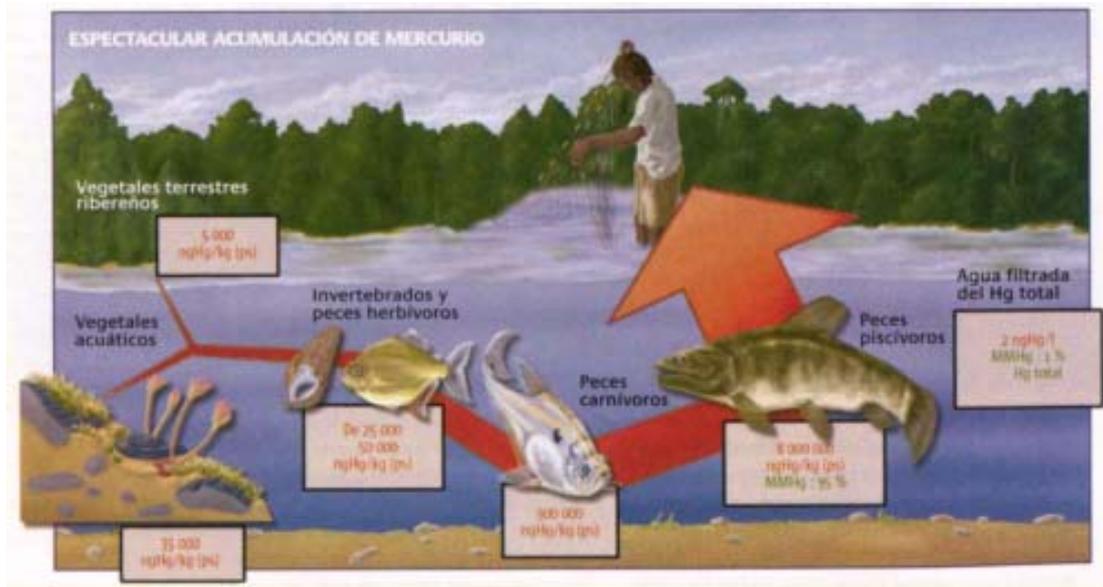


Figura 2: Dibujo esquemático de la biomagnificación del mercurio en el medio acuático (Fuente: [http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema08/MInerales\\_salud\\_4\\_3.htm](http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema08/MInerales_salud_4_3.htm))

Se consideran niveles normales de mercurio en sangre los inferiores a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  y en orina de  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ . La dosis letal oral humana de cloruro mercúrico es de  $30\text{-}50 \text{ mg kg}^{-1}$  (Sue, 1998). La Organización Mundial de la Salud considera aceptable una concentración en el agua de  $0,001 \text{ mg l}^{-1}$  y una ingesta semanal tolerable de mercurio total de  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$  de peso corporal y de metilmercurio  $1,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  de peso corporal (WHO-IPCS, 2004).

### 1.1.3.3. Mercurio en suelo

El origen del mercurio en el suelo proviene principalmente de la roca madre, aunque existen, como se ha podido ver anteriormente, otras fuentes como son las deposiciones atmosféricas o acciones antropogénicas que permiten la presencia de este metal en un suelo. Niveles normales en zonas donde no existen anomalías geológicas o no están alteradas por mercurio pueden llegar a valores de hasta  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Adriano, 2001).

La cantidad de mercurio acumulado en los suelos depende de una gran cantidad de factores físico-químicos como pH, Eh, materia orgánica, iones cloro y óxidos de Fe y Mn. (Lindsay 1979, Andersson 1979, Schuster 1991, M.H.D. Pestana *et al.*, 2003):

#### ✓ pH

El pH es uno de los factores más importantes, afecta a la especiación y estabilidad del mercurio en el suelo, esto queda registrado en la Figura3.

En ella se aprecia que en suelos cuyas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  están comprendidas entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-5}$  M, la mayoría de las especies están cargadas positivamente a pH bajo (por ejemplo:  $\text{HgCl}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ) y neutra ( $\text{HgCl}_2$ ). A medida que va aumentando el pH las formas predominantes son las hidroxiladas. En suelos con calizas y margas a los que se le añaden  $\text{HgCl}_2$ , la reducción de las sales de Hg a  $\text{Hg}^0$  aumenta, elevándose de este modo las pérdidas del mercurio por volatilización cuando el pH sube de 5,3 a 6,4 (Frear y Dills, 1967).

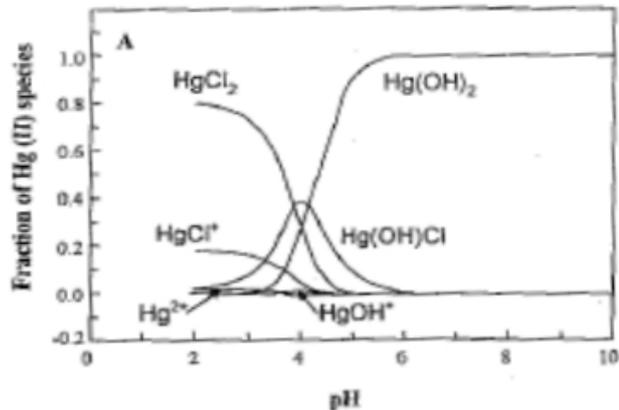


Figura 3: Especiación del Hg (II) en función del pH y concentración de  $\text{Cl}^-$  (Fuente: Adriano, 1986)

#### ✓ Potencial redox

El potencial redox al igual que el pH, determina la naturaleza de especies en el suelo, quedando mostrado en la Figura 4.

Cuando se dan condiciones naturales de potencial redox (Eh) y pH, la solubilidad del mercurio está principalmente determinada por  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Hg}^0$  y  $\text{HgS}$  (Carrasco y Millán 2008). En condiciones moderadas de oxidación por encima de pH 5, la especie dominante del mercurio en solución es el  $\text{Hg}^0$  disociado. Si las condiciones del medio son ligeramente reductoras el mercurio puede precipitar como sulfuro ( $\text{HgS}$ ), que poseen una solubilidad muy baja, pero, si el ambiente reductor es muy fuerte, la solubilidad aumenta por conversión del ión mercúrico a metal libre o por existencia de  $\text{HgS}^{2-}$  estable a pH elevados (Wollast *et al*, 1975). En sedimentos, es necesaria la existencia de condiciones reductoras para la óptima formación de metilmercurio. Aunque existen pruebas que señalan que la formación de metilmercurio se forma en un mayor porcentaje en un sistema oxidante acuoso que en uno reductor. Sólo se producen altos grados de solubilidad del mercurio en ambientes muy oxigenados (+350 a mv) como consecuencia de la fuerte tendencia del Hg (II) a asociarse con hidróxidos e iones cloruro

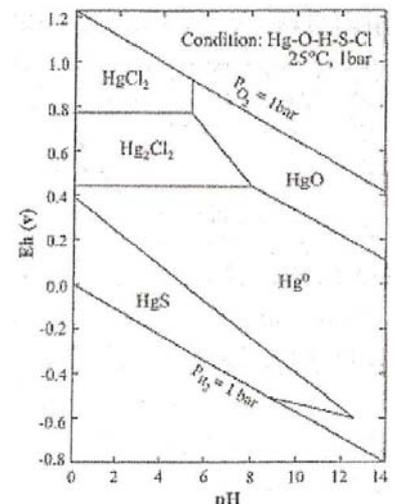
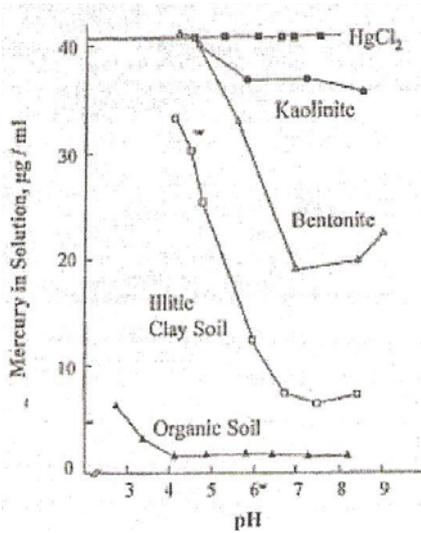


Figura 4: Estabilidad del mercurio según Eh-pH (Fuente: Adriano, 1986)

### ✓ Materia orgánica y arcilla



**Figura 5:** Retención del mercurio en diferentes componentes del suelo influenciados por el pH. (Fuente: Adriano, 1988)

La concentración de mercurio en el suelo está relacionada, como se ha podido ver antes, con la concentración de Cloro, pero también está condicionada, y en gran medida, por los niveles de C y S de ese suelo, debido a que el mercurio tiene una alta afinidad para formar enlaces con ellos. Así, el mercurio aparece en varios minerales, pero el más frecuente e importante es el cinabrio (HgS). Estudios realizados por Warren *et al.* (1966) determinaron que suelos con elevados contenidos en MO o arcillas generalmente poseen mayores cantidades de mercurio. Normalmente los suelos orgánicos tienen mayores cantidades de mercurio que los minerales debido principalmente a la gran cantidad de enlaces que se crean entre el humus y dicho metal. Landa (1978) observó que las pérdidas en suelos de mercurio por volatilización eran menores si éstos tenían cierto contenido en materia orgánica, de este modo es común que el mercurio se

acumule en los horizontes superficiales del suelo (existiendo excepciones). Por lo cual, la concentración de mercurio disminuye poco a poco en los primeros 20 cm de suelo, para después llegar a estabilizarse con la profundidad (Carrasco y Millán, 2008). Un factor a tener en consideración son las precipitaciones ya que como se comprobó en trabajos llevados a cabo por T. Mateilainen *et al.* (2001) provocaron una disminución de la concentración de mercurio en la capa orgánica superficial y un aumento en las capas más profundas, como resultado de procesos de lixiviación.

Esta fuerte afinidad del mercurio con la materia orgánica parece incrementarse con la acidez del suelo ( $\text{pH} < 4$ ) mientras que a mayores pH ( $\text{pH} > 5,5$ ) los óxidos de Fe y minerales de la arcilla adquieren una mayor importancia (Andersson 1979). Respecto a las arcillas Fang (1978) observó que su mineralogía es determinante en la sorción del mercurio en el suelo, siendo la illita la que posee mayor capacidad frente a la caolinita que es la que menos.

#### 1.1.4. Legislación actual

El mercurio está considerado como una sustancia peligrosa en la actual legislación europea y española, pero existe escasa normativa al respecto. Una de las iniciativas que se ha desarrollado es la Estrategia Comunitaria sobre el Mercurio (2005), que contempla seis objetivos:

- Reducir las emisiones de mercurio

- Restringir la oferta y la demanda de esta sustancia
- Gestionar las cantidades de mercurio actualmente existentes (almacenadas o presentes en los productos)
- Prevenir la exposición de las poblaciones
- Mejorar la comprensión del problema y sus soluciones
- Promover iniciativas internacionales en este ámbito.

De esta estrategia surge el Reglamento (CE) nº 1102/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de octubre de 2008, relativo a la prohibición de la exportación de mercurio metálico y ciertos compuestos y mezclas de mercurio y al almacenamiento seguro de mercurio metálico, donde se establece la prohibición de exportar mercurio en toda la CE a partir de marzo de 2011, exceptuando los fines médicos o científicos.

Respecto a los límites máximos de mercurio permitido en vegetación y suelo no existe una legislación específica. Para llevar a cabo el reconocimiento de que un suelo está contaminado se hace uso de los niveles de referencia que surgen a partir del estudio del fondo geoquímico (valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados). En España, el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, expone en su artículo 6.1 que: *“El órgano competente de la Comunidad Autónoma, teniendo en cuenta el uso actual y futuro de los suelos considerados, determinará qué niveles genéricos de referencia son de aplicación en cada caso”*.

Por tanto, son las CCAA las responsables de determinar los niveles genéricos de referencia de cada uno de los contaminantes en sus suelos. En nuestro caso, la zona de estudio se sitúa en la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha por lo que para poder determinar si los suelos analizados están contaminados se utilizarán los niveles de referencia que marque dicha Comunidad, actualmente no se dispone todavía de estos límites ya que aún se encuentra en fase de desarrollo.

Algunos ejemplos de niveles de referencia y de intervención (niveles a partir de los cuales se obligan a tomar medidas correctoras) de algunos países y varias Comunidades Autónomas españolas son expuestos en la Tabla 2

Niveles de referencia para Hg (mg kg <sup>-1</sup> )		Niveles de intervención para Hg(mg kg <sup>-1</sup> )	
0,55	Bélgica (BWRHABTGG, 1995)	10	Bélgica (Adriano, 1997)
0,3	Países Bajos (NMHPPE, 1994)	10	Países Bajos (NMHPPE, 1994)
2	Alemania (Bart y Hermite, 1987)	5	Alemania (Kloke 1980)
1	Andalucía (CMAJA, 1999)	10-15	Andalucía (CMAJA, 1999)
0,3	País Vasco (IHOBE, 1994)	3	País Vasco (IHOBE, 1994)

**Tabla 2:** Niveles de referencia para el mercurio en algunos países y varias comunidades españolas.

## 1.2. Área de estudio

### 1.2.1. Situación geográfica

La Comarca de Almadén se sitúa en España, en la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha y a su vez en la provincia de Ciudad Real (Ver Figura 6). Dicha comarca comprende los municipios de Agudo, Alamillo, Almadén, Almadenejos, Chillón, Guadalmez, Saceruela, Valdemanco.

Esta zona destaca por ser el mayor yacimiento de mercurio del mundo ocupando un área aproximada de 300 Km<sup>2</sup>. La producción de mercurio de Almadén representa más del 30% (285.000 toneladas) del total producido en el mundo y que se tiene constancia. El yacimiento está constituido por series de depósitos de mercurio mineral, predominantemente en forma de cinabrio (HgS).

La actividad minera que se ha ejercido en la zona se lleva realizando desde hace más de 2.000 años. La actividad extractiva en Almadén cesó en el año 2002 y la actividad metalúrgica en 2004. Por tanto, parte de la contaminación existente en la zona, proviene de la deposición de mercurio atmosférico a causa de la explotación, provocando que esta área pueda ser considerada como una de las más contaminadas en el mundo por contaminación antropogénica.



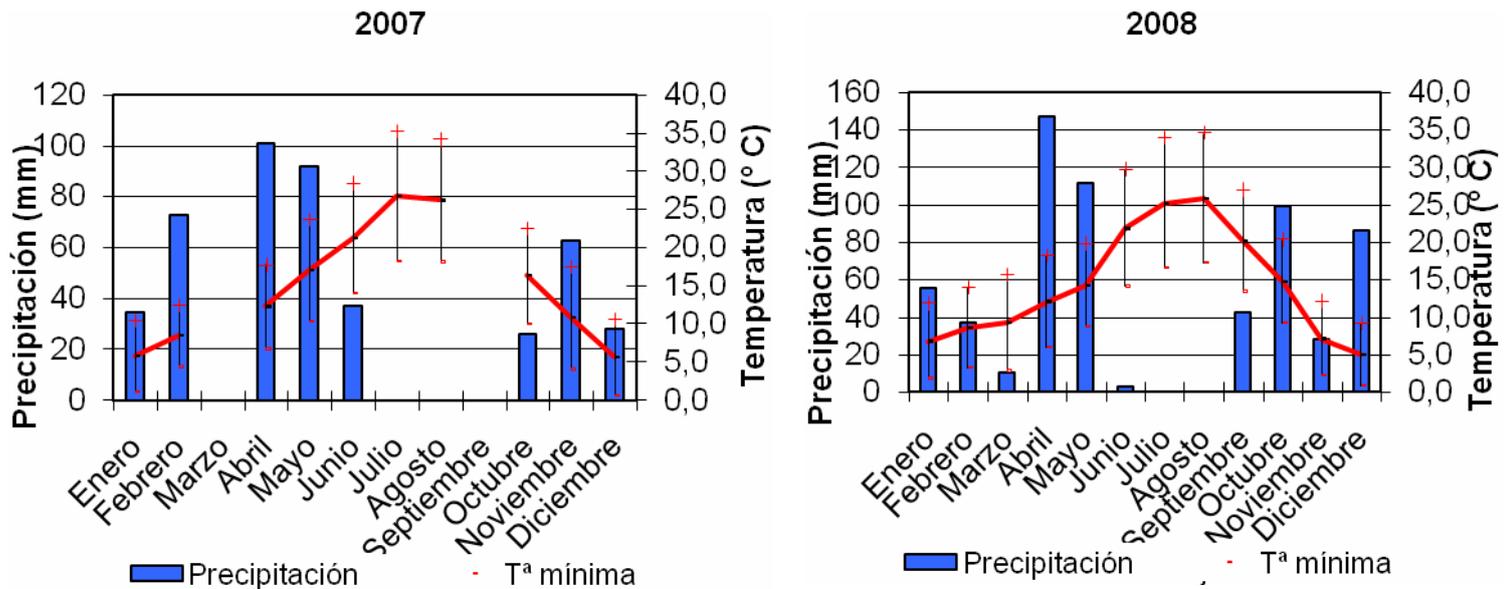
Figura 6: Situación de Almadén (Fuente: [www.dealmeden.com](http://www.dealmeden.com))

### 1.2.2. Climatología

El clima en la región de Almadén es de tipo mediterráneo con inviernos húmedos y fríos, y veranos cálidos y secos. La temperatura media anual registrada en la estación de las

Minas de Almadén (Carrasco *et al.*, 2001, Schmid *et al.*, 2003) es de 16° C y la precipitación media anual de 587 mm.

La media anual de evapotranspiración potencial es de 963 mm, alcanzando su máximo en los meses de verano (Schmid *et al.*, 2003) existiendo un déficit hídrico durante los meses estivales que harán que el suelo permanezca seco hasta la llegada del otoño. En los climogramas expuestos en las Figuras 7 y 8 se muestran los datos pertenecientes a la estación de las Minas de Almadén de los años 2007 y 2008.



Figuras 7 y 8: Climogramas de los años 2007 y 2008 de las minas de Almadén. Fuente: Estación meteorológica de las minas de Almadén (Ciudad Real)

### 1.2.3. Geología

El yacimiento de Almadén se ubica en el sector meridional de la zona Centroibérica perteneciente al macizo hercínico de la Península Ibérica. Dicho yacimiento se formó hace aproximadamente 370 millones de años. Es una formación geológica de dirección Este-Oeste conocida como sinclinal de Almadén formado por areniscas, pizarras y cuarcitas, apareciendo de forma intercalada materiales volcánicos en forma de diques y sills formando capas bien estratificadas. (Higueras *et al.*, 2003). La altitud de la zona está entre 200 y 1000 m sobre el nivel del mar.

Los yacimientos existentes en el distrito de Almadén pueden ser clasificados en dos categorías:

- Yacimientos primarios → Mineralización básicamente monomineral, constituidos casi exclusivamente por cinabrio. A estos yacimientos pertenecen las minas de Almadén, Y El Entredicho.
- Yacimientos secundarios → La mineralización se encuentra rellenando fracturas, habiendo además de cinabrio, muy frecuente la presencia de pirita. Las minas correspondientes a este tipo son Las Cuevas, Nuevo Entredicho Y Nueva Concepción.

#### 1.2.4. Recursos hídricos

La red hidrográfica principal está formada por los ríos Valdeazogues y Alcudia, tributarios del Guadiana (ver Figura 9). El río Valdeazogues, circula por zonas cercanas a minas, incluso atraviesa una de estas explotaciones, la mina de El Entredicho. Todo ello provoca un arrastre de materiales que son depositados aguas mas abajo.



Figura 9: Imagen de satélite de la red hidrográfica de la comarca de Almadén y situación de alguna de las minas (Fuente: Elaboración propia basado en SIGPAC)

#### 1.3. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo realizado en la Unidad de Degradación en Suelos del departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) son:

- Caracterización físico-química del suelo: Medición del pH, conductividad eléctrica y materia orgánica.
- Determinación y evaluación de la concentración de mercurio total en el suelo de estudio durante los años 2007 y 2008.
- Estudio de la distribución del mercurio en las distintas fracciones del suelo de estudio mediante aplicación del método de extracción secuencial enfocado al suelo de Almadén desarrollada por Sánchez *et al* (2005) en el CIEMAT.
- Comprobación de la relación entre el porcentaje de materia orgánica en el suelo y el porcentaje de mercurio asociado a las fracciones intercambiables y oxidables del mismo.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Recogida de muestras

Las muestras de suelo recogidas pertenecen a seis puntos situados en la ribera del río Valdeazogues cerca de la antigua estación de tren de Chillón (Figura 10) que era utilizada para el transporte de mineral mediante ferrocarril.



Figura 10: Imagen de satélite de la ubicación de los puntos de muestreo (Fuente: SIGPAC)

La posición de cada punto fue registrada mediante GPS:

ID	Muestra	UTM Huso 30		Geográficas	
		X	Y	Latitud	Longitud
1	R1-1	336655.96	4286732.34	38° 42' 48.63" N	4° 52' 43.16" W
2	R1-2	336655.9	4286725.35	38° 42' 48.4" N	4° 52' 43.16" W
3	R1-3	336671.91	4286636.3	38° 42' 45.43" N	4° 52' 42.42" W
4	R1-4	336643.88	4286597.36	38° 42' 44.25" N	4° 52' 43.55" W
5	R1-5	336661.89	4286576.34	38° 42' 43.58" N	4° 52' 42.79" W
6	R1-6	336667.95	4286515.37	38° 42' 41.6" N	4° 52' 42.48" W

Tabla 3: Coordenadas de los puntos de muestreo

Estos puntos están influenciados por las inundaciones estacionales del río Valdeazogues, lo que provoca a lo largo del año variaciones de potenciales redox y la deposición de materiales procedentes aguas arriba.

Estudios previos realizados por Schmid *et al.*, (2005) en la zona de estudio, son expuestos en la tabla 4. Como se puede observar estos suelos son de textura franco areno arcilloso, con un pH ácido su contenido en carbonatos es cero, pues no existen por debajo de pH=7, encontrándose solo en la Comarca de Almadén en parcelas cercanas a actividades metalúrgicas o cría de ganado.

pH	MO (%)	Conductividad (mS cm <sup>-1</sup> ) (1:1,25)	Carbonatos (%)	CIC (cmol kg <sup>-1</sup> )	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	Textura
5,7	4,9	1,1	0	16,1	35	15	50	Franco Areno arcilloso

**Tabla 4:** Análisis del suelo perteneciente a la zona de la estación de Chillón. (Fuente: Schmid *et al.*, 2008)

Las muestras a analizar corresponden a la parte más superficial del suelo, entre 0 y 15 cm, y fueron recogidas en los meses de noviembre de 2007 y 2008. Una vez obtenidas, éstas fueron guardadas en bolsas de plástico debidamente etiquetadas y posteriormente transportadas a laboratorio para su análisis.

## 2.2. Preparación y acondicionamiento de muestras



Las muestras de suelo, una vez en laboratorio fueron secadas al aire durante varios días en cajas de papel de filtro. Seguidamente, los suelos ya secos se tamizaron para conseguir tamaños de partícula menores de 2 mm adecuados para los análisis físico-químicos, y, por último, una parte de ese suelo se molió en un mortero hasta obtener una muestra fina y homogénea apta para la cuantificación de mercurio total.

Figura 11: Fotografía del secado de las muestras al aire (Fuente: Elaboración propia)

## 2.3. Caracterización físico-química de las muestras de suelo

Los parámetros físico-químicos analizados fueron sólo pH, conductividad eléctrica (CE) y materia orgánica debido a la falta de tiempo, otros parámetros que se suelen medir son: relación C/N, carbonatos y Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) entre otros.

### **2.3.1. Medida del pH**

La medición del pH se realizó con una relación suelo/agua destilada de 1:2,5 utilizando un pH-metro. (Ver ANEXO I)

### **2.3.2. Medida de la CE**

Para la determinación de la conductividad eléctrica se midieron relaciones suelo /agua destilada de 1:2,5 y 1:5 mediante un conductímetro. (Ver ANEXO I)

### **2.3.3. Determinación de la materia orgánica del suelo por oxidación (Método Walkey-Black)**

La cantidad de materia orgánica de una muestra de suelo se determinó utilizando el método de *Walkey-Black*, que consiste en una oxidación previa de la materia orgánica del suelo con dicromato potásico 1N, en medio ácido, seguido de una valoración del exceso de éste con sulfato ferroso amónico (Sal de Mohr).(Ver ANEXO I)

## **2.4. Medida de concentración de mercurio**

### **2.4.1. Extracción secuencial**

Existen diferentes métodos de extracción secuencial como son el de Tessier (Tessier *et al.*, 1979) y el BCR-SES (Quevauviller *et al.*, 1997). En este caso se ha escogido el procedimiento de seis pasos (SEP) desarrollado por el CIEMAT (Sánchez *et al.* 2003) desarrollado específicamente para el mercurio de suelos de Almadén. Las diferentes fracciones y agentes extractantes que son utilizados en cada uno de estos procesos quedan expuestos en la Tabla 5 y el procedimiento completo del SEP CIEMAT en el ANEXO I.

BCR		TESSIER		SEP CIEMAT	
Fracciones	Agentes extractantes	Fracciones	Agentes extractantes	Fracciones	Agentes extractantes
Soluble, Intercambiable y carbonatos	0,11 M CH <sub>3</sub> COOH	Soluble en agua e intercambiable	MgCl <sub>2</sub> 1M a pH=7	Agua soluble	H <sub>2</sub> O Milli-Q
Reducible	0,5 M NH <sub>2</sub> OH·HCl	Carbonatos y desorbibles a pH=5	NaOAc 1M pH=5	Intercambiable	NH <sub>4</sub> Cl 1 M (pH=7)
Oxidable	8,8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 1,5 HNO <sub>3</sub> ) 1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH=2 HNO <sub>3</sub> )	Óxidos de Fe y Mn	NH <sub>2</sub> OH·HCl 0.04 M en 25% (v/v) CH <sub>3</sub> OOH a pH 2	Carbonatos	Solución de Morgan (NH <sub>4</sub> Ac 1 N pH=4,5)
Residuo Final	Agua Regia/HF	Materia orgánica y sulfuros	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2.0, seguido de 3.2 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> /20 % (v/v) HNO <sub>3</sub>	Fácilmente reducible / Hidróxidos de Fe y Mn Amorfos	Solución de Tamm (ácido oxálico / oxalato)
		Residuo Final	Agua Regia/HF	Soluble en HCL 6 M / Oxihidróxidos de Fe y Mn cristalinos	HCL 6 M
				Oxidable / Absorbido en MO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2, HNO <sub>3</sub> ) y CH <sub>3</sub> ·COONH <sub>4</sub> (pH=2, HNO <sub>3</sub> )
				Residuo Final	Agua regia / HF

**Tabla 5:** Fracciones y reactivos empleados en las secuencias extractivas BCR, de Tessier y SEP CIEMAT

Para llevar a cabo la extracción secuencial, se pesaron de cada muestra de suelo aproximadamente 0,5 g y después se vertieron a tubos de propileno debidamente identificados. Cada muestra fue pesada por duplicado, obteniendo de este modo 24 muestras de suelo a las que se le suman dos blancos siendo en total 26 las muestras a las que se les ha realizado la extracción secuencial.

Tras la adición de los reactivos extractantes de cada fase y respetando los tiempos de agitación y de espera, cada tubo era centrifugado durante 15 minutos a 10.000 rpm (Figura 12), el sobrenadante era filtrado y vertido a un matraz. Después se realizaba un lavado de cada uno de los tubos con la adición de 3 mL de agua Milli-Q para eliminar de este modo restos de reactivo (exceptuando en las fracciones I y VII) siendo necesario volver a centrifugar durante 10 minutos a 10.000 rpm, el líquido después de la segunda centrifugación también era vertido a su

matraz correspondiente filtrando previamente. Por último los matraces eran enrasados con agua Milli-Q, agitados y su contenido era almacenado en tubos Falcon los cuales se llevarían a refrigerar hasta que fuera necesario su uso. (Sanchez, D.M. *et al.* 2005)

**Figura 12:** Centrifugadora (Fuente: Elaboración propia)



Mencionar que para la obtención de la última fracción de la extracción secuencial, en la que se realiza una digestión ácida con microondas (Figura 13), se siguen los pasos estipulados por el método estandarizado 3052 de la EPA. Dicho proceso se lleva a cabo vertiendo las muestras en vasos resistentes al ataque de ácidos fuertes, (como puede ser ácido fluorhídrico), altas temperaturas y presiones (Figura 14). Estos tubos son introducidos en un microondas MARS de la empresa CEM Corporation donde se lleva a cabo la digestión, la cual consiste en dos partes; en la primera se aumenta la temperatura hasta alcanzar los 170°C en un tiempo de 15 minutos, la segunda, una vez alcanzada esta temperatura se vuelve a aumentar durante 7 minutos hasta llegar a los 180°C donde se mantiene 9 minutos y medio. Acabado ese tiempo, las muestras son enfriadas hasta alcanzar temperatura ambiente, para finalmente ser vertidas a matraces para su posterior enrase con agua Milli-Q.



**Figuras 13 y 14:** Microondas MARS (Izq.) y vasos de digestión preparados para introducirlos al microondas (Fuente: Elaboración propia)

#### **2.4.2. Funcionamiento del AMA**

La medición de la concentración de mercurio en cada uno de las muestras se realiza mediante el analizador AMA 254 (Advanced Mercury Analyzer perteneciente a la empresa LECO Corporation). Dicho equipo es un espectrofómetro de absorción atómica específico en la determinación de mercurio en muestras tanto sólidas como líquidas no teniendo que realizar tratamientos químicos previos (únicamente las muestras sólidas deben estar molidas con un



Los productos en los que se descomponen la muestra son arrastrados por el oxígeno a la segunda parte del tubo de descomposición donde se encuentra el catalizador. En este punto finaliza la oxidación, y los halógenos y óxidos de nitrógeno/azufre son retenidos.



**Figura 16:** Fotografía del AMA 254 (Fuente: Elaboración propia)

El resto de productos de la descomposición son llevados hasta un amalgamador para un atrapamiento selectivo del mercurio, el resto, atraviesa el bloque de medida hasta llegar finalmente a la salida exterior del instrumento. El amalgamador y el bloque de cubetas de medida están a una temperatura de 120°C para prevenir la condensación acuosa.

Terminada la descomposición de la muestra y estabilizada la temperatura del amalgamador, el contenido de mercurio atrapado es medido. Para ello, primero se realiza un ajuste automático de cero. Después, el mercurio es liberado del amalgamador mediante un rápido calentamiento. El mercurio liberado es arrastrado por el gas a la cubeta de larga medida. Más tarde, prácticamente todo el mercurio liberado, es retenido en el volumen de retardo y posteriormente introducido en la cubeta corta de medida. Dado que la cantidad de mercurio ha sido medida doblemente usando diferentes sensibilidades, el rango del analizador comprende desde los 0,05ng hasta los 600 ng de Hg.

Después del calentamiento del amalgamador, actúa una bomba de enfriamiento para enfriarlo y que quede preparado para la siguiente medida sin ser necesario ningún retardo.

Todos los resultados son transferidos al equipo informático a través del módulo del microprocesador 8051

#### **2.4.3. Validación de los resultados dados por el AMA 254**

Para conocer la calidad de las mediciones de mercurio que realiza el AMA 254 se analizaron patrones sólidos certificados por el BCR (Community Bureau of Reference actualmente llamado Standard Measurements and Testing) donde se garantiza una concentración conocida de los patrones y una homogeneidad de las mismas, pudiendo realizar repeticiones exactas en su medida. La Tabla 7 muestra la concentración de mercurio total de los patrones y el valor obtenido a través del analizador.

Patrón	Valor certificado Hg <sub>Total</sub>	Valor AMA 254 Hg <sub>Total</sub>
BCR 150 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	$9,4 \pm 1,7$	$9,5 \pm 0,1$
SMR 1573A ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$0,034 \pm 0,004$	$0,037 \pm 0,000$
BCR 151 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$0,101 \pm 0,010$	$0,098 \pm 0,003$
SRM 2709 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$1,40 \pm 0,08$	$1,346 \pm 0,042$

**Tabla 7:** Valor certificado de patrón contrastado con los obtenidos por el AMA 254

- BCR 150: Polvo de leche desnatada
- SMR 1573A: Hojas de tomate molidas
- BCR 151: Polvo de leche desnatada
- SRM 2709: Suelo agrícola de San Joaquín

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Parámetros físico-químicos

Los valores de pH (1:2,5), CE (1:2,5 y 1:5) y %MO de cada una de las muestras son expuestos en la Tabla 8:

MUESTRA	Fecha	pH (1:2,5)	CE( $\mu\text{S/cm}$ )(1:1,25)	CE ( $\mu\text{S/cm}$ )(1:5)	% M.O
R1_1	nov-07	5,83	1842	954	6,081
R1_2	nov-07	6,34	754	431	8,232
R1_3	nov-07	6,20	587	327	6,802
R1_4	nov-07	6,52	538	268	6,683
R1_5	nov-07	6,50	925	508	6,571
R1_6	nov-07	6,15	502	284	5,808
R1_1	nov-08	6,41	400	207	5,399
R1_2	nov-08	5,66	1155	631	7,227
R1_3	nov-08	5,51	1474	853	7,638
R1_4	nov-08	5,47	1266	658	6,417
R1_5	nov-08	6,15	617	315	6,444
R1_6	nov-08	5,75	1007	534	6,767

**Tabla 8:** Media de los valores de pH, CE y %MO de las muestras analizadas.

Como se puede observar, los suelos son ligeramente ácidos con valores de pH comprendidos entre 5,55 y 6,5. Respecto a su conductividad, no es considerada muy relevante al ser valores menores de  $2\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Schoenberger *et al.*, 2002), la existencia de esta salinidad es debido a las sales disueltas procedentes de la litología y de las actividades antrópicas. Por último el contenido de materia orgánica por encima del 3% es considerado elevado por las condiciones bióticas y abióticas del entorno semiárido al que pertenece. En este caso se encuentra favorecido por la presencia de humedad y vegetación.

Si observamos los valores obtenidos por Schmid *et al.*, para el mismo lugar (ver Tabla 4) existe una similitud entre ellos. Sin embargo, si se escogen otras áreas estudiadas en el mismo trabajo de Schmid *et al.*, como son la Dehesa de Castilseras (P7) y la mina del Entredicho (P9) (ver Tabla 9). Los suelos de la estación de Chillón se asemejan con los de P7 en su pH, superando en conductividad y especialmente en materia orgánica a esta última. Mientras, la parcela P9, presenta una mayor acidez fruto de su cercanía a la actividad minera, una salinidad similar a la zona de estudio y una menor cantidad de materia orgánica pues se dan peores condiciones para la formación de dicha materia.

Parcela	Localización	Uso del suelo	pH	CE(mS/cm)(1:1,25)	% MO
P7	Dehesa de Castilseras	Pastoreo	5,4	0,2	2,6
P9	Mina de "El Entredicho"	Minero	4,4	1,2	2,0

Tabla 9: Valores de pH, CE y %MO (Schmid *et al.* 2005)

## 3.2. Mercurio en el suelo

### 3.2.1. Concentración de mercurio total en los años 2007 y 2008

Los valores de mercurio total en cada uno de los suelos son los que se muestran en la Tabla 10 y Figura 17:

Año 2007		Año 2008	
Muestra	Hg total (mg·kg <sup>-1</sup> )	Muestra	Hg total (mg·kg <sup>-1</sup> )
1	158,7 ± 56,6	1	211,4 ± 27,3
2	245,5 ± 59,6	2	167,5 ± 9,9
3	206,0 ± 25,3	3	155,2 ± 14,2
4	116,7 ± 24,3	4	119,1 ± 11,9
5	164,1 ± 41,7	5	147,6 ± 23,8
6	186,8 ± 35,0	6	351,0 ± 68,6

Tabla 10: Media de valores de mercurio total en suelos medidos a través del AMA 254

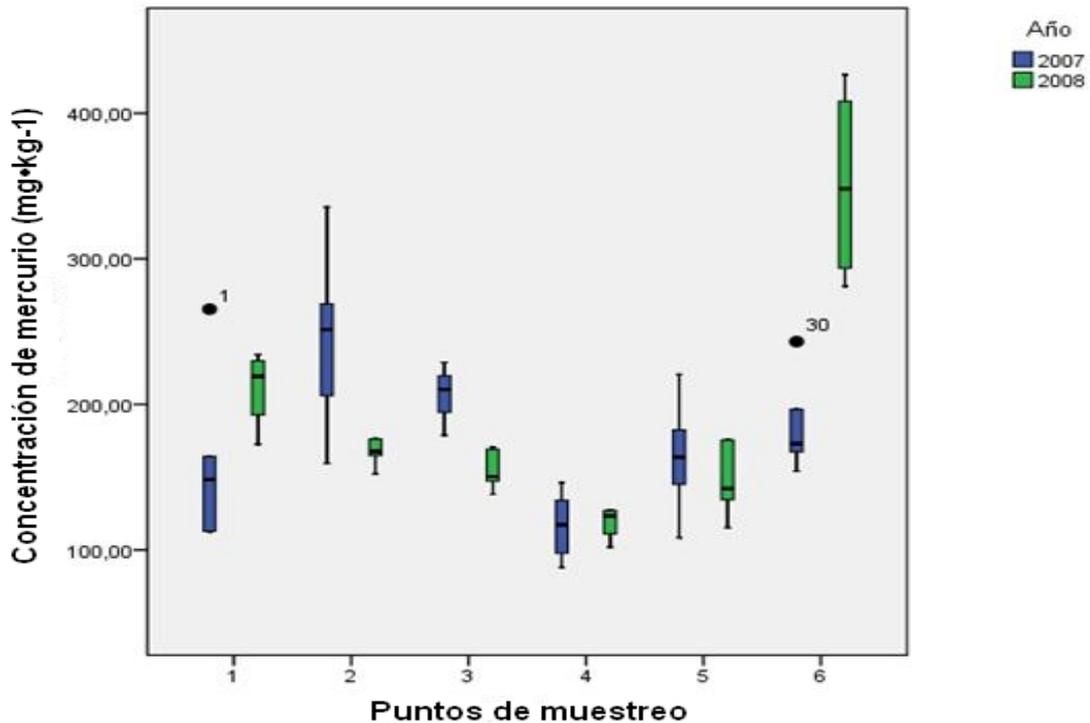


Figura 17: Gráfico de cajas y bigotes que representa el mercurio total en cada uno de los puntos de muestreo en los años 2007 y 2008

A raíz de los resultados, casi todos los valores de mercurio total de las muestras están comprendidos entre 100-250 mg·kg<sup>-1</sup> de mercurio, a excepción del punto 6 del año 2008 que llega a alcanzar 351 mg·kg<sup>-1</sup>. En el caso de análisis de mercurio total en suelos con tan altas concentraciones, es recomendable el llevar a cabo una digestión completa que permitiría de esta forma la obtención de muestras líquidas y mucho más homogéneas que las sólidas.

Para poder afirmar que no existen diferencias significativas entre los valores de mercurio total obtenidos en el suelo durante los dos años y, a su vez, entre los distintos puntos de muestreo, se realizaron estudios estadísticos a través del programa informático SPSS. Primeramente se analizó si existían diferencias significativas entre los valores recogidos en un año y otro, para ello se realizó un análisis ANOVA después de realizar el test de homogeneidad de varianzas de Levene. El resultado obtenido confirma la homogeneidad entre los dos años, por tanto, se puede afirmar que no existen diferencias significativas en la cantidad total de mercurio a lo largo de los dos años.

Una vez conocida la inexistencia de diferencias entre los años 2007 y 2008, se buscó si la cantidad de mercurio en cada una de las muestras difería una de otras. Partiendo de que no había homogeneidad de varianzas, se utilizó el test de Welch y se observó que existían diferencias significativas entre los distintos puntos de muestreo de la zona. Para conocer en profundidad, cuales eran los puntos que diferían del resto, se utilizó una comparación múltiple de Games-Howell, donde se comparan unos puntos con otros, encontrándose que sólo es el

punto número 4 el que difiere del resto por presentar concentraciones de mercurio significativamente más bajas

Respecto a la existencia de altos niveles de mercurio en comparación a otras zonas estudiadas, podría ser debido a lo citado anteriormente, es decir, la influencia de las crecidas del río Valdeazogues, el cual, previamente, ha atravesado la mina de El Entredicho llevando consigo materiales con elevado contenido en mercurio que posteriormente sedimenta, aumentando de este modo la concentración de mercurio.

En el trabajo realizado por Schmid *et al.* (2005) la concentración total de mercurio para dicha zona era de  $146 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  estando comprendida entre los valores obtenidos en el presente estudio.

Como se puede apreciar en la Tabla 11, la concentración total de mercurio en suelo en la ribera del río Valdeazogues a su altura de la estación de Chillón es superior a los valores registrados en la Dehesa de Castilseras (Sierra, 2009), pertenecientes a un suelo agrícola y bastante inferior a los valores máximos encontrados en Almadenejos (Schmid *et al.* 2005) procedentes de una zona minerometalúrgica

<b>Hg total en suelo (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>		
<b>DEHESA DE CASTILSERAS</b>	<b>ALMADENEJOS</b>	<b>ESTACIÓN DE CHILLÓN</b>
14 - 21	5 – 40.000	116-351

**Tabla 11:** Concentraciones de mercurio en la Dehesa de Castilseras (Sierra, 2009), Almadenejos (Schmid *et al.* 2005) y en la zona de estudio

### **3.2.2. Extracción secuencial del mercurio**

La extracción secuencial se realizó sobre 26 muestras, (6 por cada año duplicadas, más 2 blancos). Acabada la extracción, se obtuvieron un total de 182 muestras, que fueron analizadas a través del AMA 254. Una vez obtenidos todos los datos, uno de los primeros resultados que se pretendió conocer fue el porcentaje de recuperación de mercurio después de ser realizada la extracción secuencial, obteniéndose en la mayoría de los casos valores comprendidos entre el 65% (R1\_1\_2007) y 100% (R1\_6\_2008), Otras muestras como las R1\_1\_2008 o R1\_6\_2008 poseían valores muy pequeños de recuperación. Para poder utilizar todos los datos obtenidos se optó por utilizar los porcentajes de mercurio asociado a las distintas fracciones del suelo y no las concentraciones.

Algunas de las causas por las que no se han conseguido en algunos casos valores elevados de recuperación podrían ser:

- Calentamiento de la centrifugadora al usarse de forma continuada, lo que provocaba un aumento de la temperatura de las muestras pudiendo favorecer la pérdida de mercurio por volatilización.
- Posible pérdida de muestra, cada vez que se decantaba el sobrenadante después de sacar la muestra de la centrífuga

- Otros factores humanos.

### 3.2.2.1. Porcentajes de mercurio total asociado a las distintas fracciones del suelo

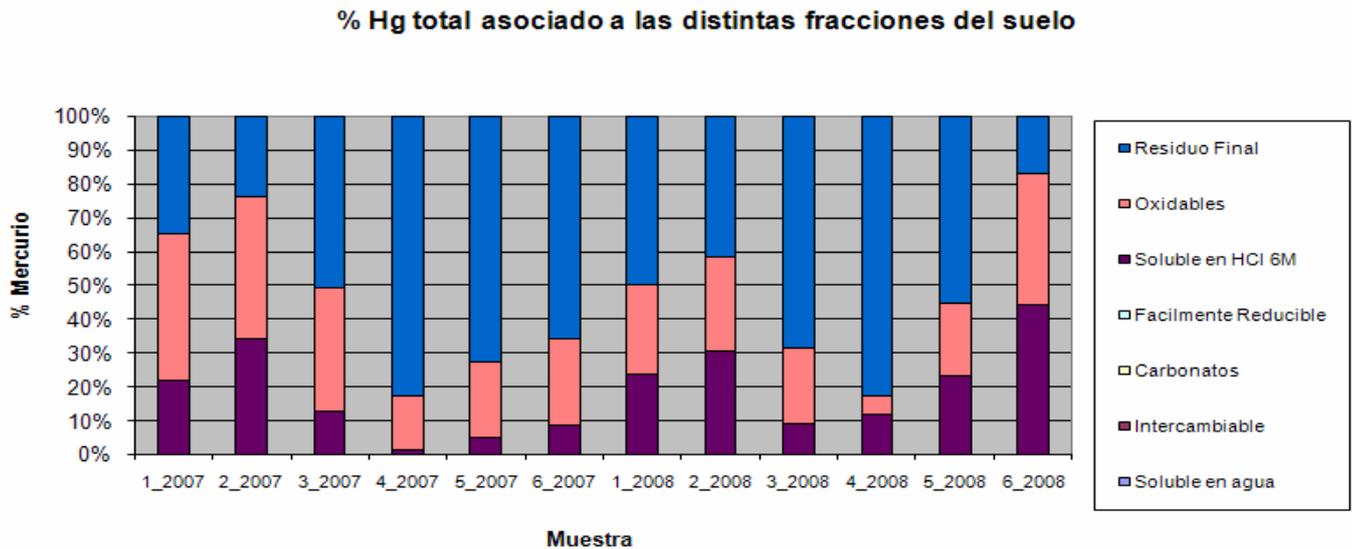
Una vez conocidos los porcentajes de extracción se obtiene la Tabla 12, donde quedan reflejados los resultados de la distribución porcentual del mercurio en las distintas fracciones del suelo.

<b>FRACCIÓN</b>	<b>DEHESA DE CASTILSERAS (% Hg)</b>	<b>ALMADENEJOS (% Hg)</b>	<b>ESTACIÓN DE CHILLÓN (% Hg)</b>
<b>Soluble en agua</b>	0	<0,2	<0,02
<b>Intercambiable</b>	0,4	<0,2	0,02-0,32
<b>Carbonatos</b>	0,1	<0,2	0,04
<b>Fácilmente reducible</b>	0,1	<0,2	<0,04
<b>Soluble en HCl 6 M</b>	89,8	22-59	4-33
<b>Oxidable</b>	1,0	5-20	5-43
<b>Residuo Final</b>	9,0	31-70	24-82

**Tabla 12:** Comparación de la distribución del mercurio en las fracciones del suelo en la Dehesa de Castilseras (Sierra, 2009), Almadenejos (Millán *et al.* 2010) y zona de estudio.

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las fracciones de mercurio soluble en agua, intercambiable, asociada a carbonatos y asociada a hidróxidos amorfos de hierro y manganeso presentan una muy baja proporción de mercurio con respecto al total existente en el suelo, estando por tanto dicho metal principalmente asociado a las tres últimas fracciones.

En la Figura 18 se representa la distribución del mercurio en cada una de las muestras. En ella, queda patente la predominancia del mercurio por las dos últimas fracciones (oxidable y residuo final) seguido por la soluble en HCl 6 M. Un aspecto a tener en cuenta es que, a primera vista, observando el presente gráfico, no existe una similitud de la distribución de mercurio entre las mismas muestras de distintos años, llegando a mostrar grandes diferencias como es en el caso de las muestras pertenecientes al punto 6.



**Figura 18:** Distribución del mercurio en las diferentes muestras de los años 2007 y 2008.

Por ello, se realizó un estudio estadístico que permitiese determinar de una forma objetiva, si la distribución del mercurio en las fracciones era diferente en cada una de las muestras analizadas.. Según el test de Levene existe homogeneidad de varianzas en todas las etapas, por lo que posteriormente fue aplicado un estadístico F en el que se evidencia que no existen diferencias significativas entre las etapas de los distintos años, haciendo que el factor año no sea influyente, desapareciendo como factor en los siguientes análisis.

Después, se realizó un ANOVA de un factor, del que se obtiene como resultado que no hay diferencias significativas entre los porcentajes de mercurio de los distintos puntos de muestreo dentro de cada etapa de la extracción secuencial. Por tanto, la distribución del mercurio no presenta diferencias significativas entre los distintos puntos de muestreo.

A continuación, se llevo a cabo un ANOVA de medidas repetidas, donde la prueba de esfericidad de Mauchly, posee un valor inferior al nivel de significación indicando de este modo que no existe esfericidad. Elegimos entonces el estadístico Huynh-Feldt cuya interpretación nos dice que el porcentaje de mercurio no es el mismo en las 7 etapas.

Esto queda representado de forma muy patente en la figura 19, donde se muestran las medias de los porcentajes de mercurio de cada una de las etapas, en el que los porcentajes de las primeras cuatro primeras se mantienen casi constantes, siendo a partir de la etapa 5 donde se experimenta un crecimiento acusado y progresivo.

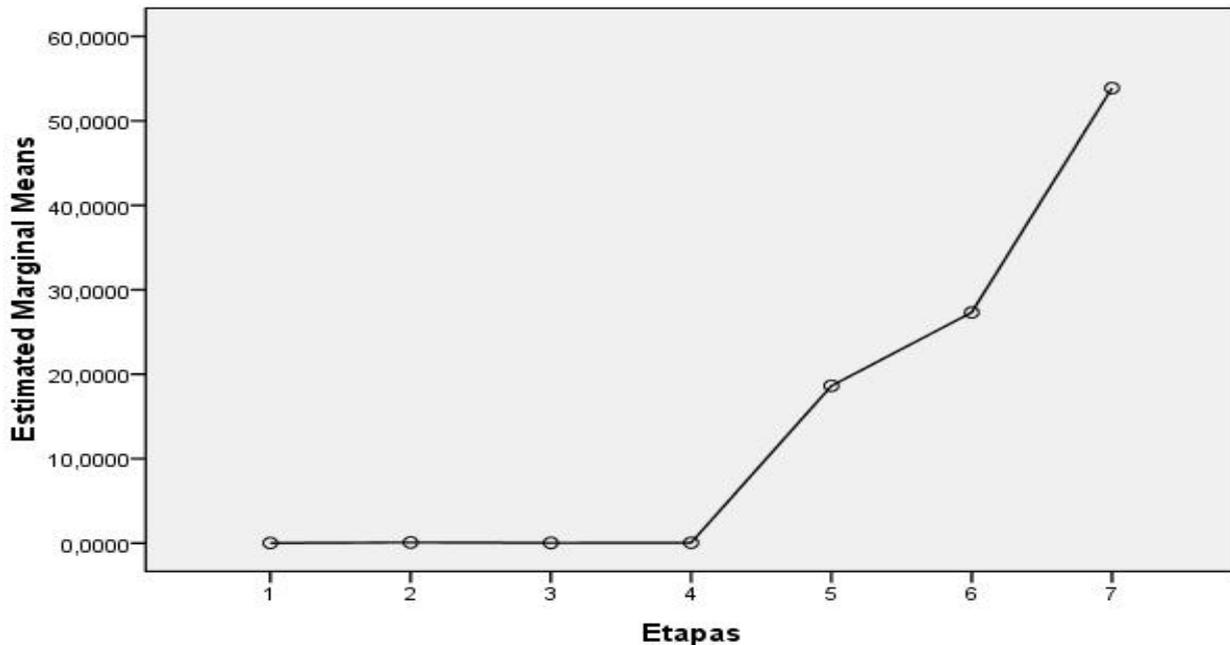


Figura 19: Distribución media del mercurio en cada una de las etapas

Para confirmar que lo que se observa en el anterior gráfico posee evidencia estadística se realizó una comparación por pares entre las diferentes etapas determinando la existencia de dos grupos diferenciados, el primero compuesto por las fracciones 1, 2, 3 y 4 y el segundo por las fracciones 5, 6 y 7. El segundo grupo confirma que entre los suelos analizados no existe una preferencia del mercurio a estar asociado a una de las 3 últimas fracciones en concreto como pueda dar a entender la Figura 18.

Los valores de la extracción secuencial a su vez, pueden ser comparados con otras áreas estudiadas (ver Tabla 12). En este caso con los obtenidos en la Dehesa de Castilseras (Sierra, 2009) y Almadenejos (Millán *et al.* 2010). En el primer caso, el estudio se realizó sobre un suelo agrícola, mientras que el segundo, el área ha estado influenciada por la actividad de una planta metalúrgica de mercurio.

Como se puede observar, la cantidad de mercurio asociado a las cuatro primeras fracciones es muy baja en todos los casos, pero, es en el resto de las fracciones, donde existen las diferencias. Así que, mientras en la Dehesa de Castilseras el 90% del mercurio se encuentra unido a oxihidróxidos cristalinos de Fe y Mn, en la zona Almadenejos, el mercurio está distribuido casi de forma equitativa entre los oxihidróxidos cristalinos de hierro y manganeso y el residuo final. Los suelos cercanos a la antigua estación de Chillón se asemejan a los de Almadenejos en el alto porcentaje de mercurio asociado a las fracciones más resistentes, pero es de destacar, que el área de estudio es la que mayor cantidad de mercurio tiene vinculado a la fracción oxidable, es decir, absorbido a la materia orgánica. La causa de ello es que, como se ha mostrado en apartado 3.1, (y que posteriormente será de mostrado apartado 3.2.3), la zona de ribera del río Valdeazogues poseía mayor % de MO que las otras dos, y el mercurio posee una gran afinidad por los grupos  $-SH$  y  $-COOH$ .

### 3.2.2.2. Mercurio lixiviable

La primera fracción de la extracción secuencial, la correspondiente al mercurio soluble, es un indicador de la cantidad de mercurio que puede lixiviar a lo largo del suelo pudiendo llegar a contaminar a las aguas subterráneas existentes. En este caso, el mercurio lixiviable es menor de un 0,02% del total, lo que, teniendo en cuenta el valor medio de mercurio total en el área de estudio, supone en concentración  $0,037 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  por lo que no supone un alto peligro en lo que a contaminación de aguas subterráneas respecta. La concentración de mercurio obtenida en el presente trabajo concuerda con el realizado por Schmid *et al.* (2005) que cuantificaban una concentración de  $0,0227 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en la misma zona.

### 3.2.2.3. Mercurio fácilmente disponible

El mercurio fácilmente disponible hace referencia a la cantidad de mercurio presente en las dos primeras fracciones del suelo, es decir, el soluble en agua y el intercambiable. Éste puede ser absorbido por la vegetación pasando a través de ella al resto de la biosfera. Los porcentajes de mercurio fácilmente disponible en los suelos cercanos a la ribera del río Valdeazogues están comprendidos entre un 0,02% y 0,15%. Schmid *et al.* (2005) lo determinó en un 0,26%. Dicha proporción es superior a la obtenida en Almadenejos y muy similar a la de Castilseras (Tabla 13). Aunque si calculamos las concentraciones de mercurio que suponen esos porcentajes en el suelo,, los valores de mercurio en Almadenejos superarán, con diferencia, a los obtenidos en la Dehesa de Castilseras y la Estación de Chillón.

% Hg disponible con respecto al Hg total		
DEHESA DE CASTILSERAS	ALMADENEJOS	ESTACIÓN DE CHILLÓN
0,05-0,13	0,01-0,04	<b>0,04-0,15</b>

Tabla 13: Porcentaje de mercurio disponible en Castilseras (Sierra, 2009), Almadenejos (Millán *et al.* 2010) y en la zona de estudio

### 3.2.3. Relación de la cantidad de materia orgánica en el suelo con la concentración de mercurio en la fracción 2 y 6.

Como se ha mencionado anteriormente, las fracciones 2 y 6 de la extracción secuencial se relacionan con el mercurio que se encuentra adsorbido (Etapa 2) y absorbido (Etapa 6) en la materia orgánica. En el presente trabajo se pretende comprobar si existe una correlación entre el porcentaje de materia orgánica presente en el suelo y el mercurio de cada una de las fracciones. Por tanto, para conocer si existen evidencias que lo corroboren, se han utilizado regresiones lineales, a través del programa informático SPSS, donde la variable independiente (X) es el porcentaje de materia orgánica de cada una de las muestras y la variable dependiente (Y) los porcentajes de mercurio asociado a las fase 2 ó 6.

### 3.2.3.1. Relación del porcentaje de materia orgánica con la concentración de mercurio en la fracción 2

Los datos obtenidos determinan que existe una asociación positiva entre la cantidad de materia orgánica en el suelo y el mercurio presente en la fase 2 con un p-valor menor al nivel de significación 0,05 que verifica que existe una influencia del porcentaje de materia orgánica en el suelo y el mercurio que puede ser extraído en la fracción 2.

### 3.2.3.2. Relación del porcentaje de materia orgánica con la concentración de mercurio en la fracción 6.

Al igual que en el caso anterior se consigue un p-valor menor al nivel de significación 0,05 que indica que existe suficiente evidencia estadística para afirmar que la cantidad de mercurio presente en la fracción 6 del suelo depende del porcentaje de MO en el mismo.

## 4. Conclusiones

Las conclusiones del estudio realizado respondiendo a los objetivos inicialmente planteados son:

- Los valores de pH obtenidos indican que los suelos son ligeramente ácidos. La conductividad eléctrica no presenta indicios de salinidad en el medio. Y la cantidad de materia orgánica es elevada en comparación a las condiciones bióticas y abióticas del entorno semiárido al que pertenece, pero favorecidas por encontrarse en zona de ribera.
- Existe una alta concentración de mercurio en el área estudiada, sin embargo, la concentración de mercurio fácilmente disponible es menor del 0,15% del total y la de mercurio soluble es menor del 0,02% del total ( $< 0,037 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Este último dato asegura que los procesos de lixiviación y transporte de mercurio a las aguas superficiales y subterráneas sean muy reducidos.
- La mayoría del mercurio está asociado a las fracciones más resistentes del suelo, siendo estas las correspondientes a: oxihidróxidos cristalinos de hierro y manganeso, absorbidos a la materia orgánica y residuo final.
- No existen diferencias significativas entre años de muestreo ni entre los puntos estudiados tanto a lo que respecta a la concentración de mercurio total como la distribución del metal en las diferentes fases del suelo.
- Existe relación entre la materia orgánica presente en el suelo y la concentración de mercurio asociado a las fracciones intercambiable y oxidable.

## 5. Referencias Bibliográficas

- ADRIANO, D.C. (1986) Mercury. *Trace elements in the territorial environments*. 2<sup>nd</sup> Edition. Springer. New York, EEUU, p.p 411-458
- AKSOY, A. Y ÖZTÜRK, M.A (1997) *Nerium oleander L.* as a biomonitor of lead and other metal pollution in Mediterranean environments. *The Science of the Total Enviroments* 205: 145-150.
- ALTURO, R.A. (1998) Mapa de distribución geográfica de *Nerium oleander*. Divulgación Forestal. <http://www.fut.es/~ralturo/arbres/apocyna/neolmap.jpg>
- ANDERSSON, A. (1979) Mercury in soil. In: Nriagu, J.O (Ed.) *The Biogeochemistry of mercury in the Environment*. Elsevier, Amsterdam, p.p 79-112.
- BOENING, D.W. (2000) Ecological effects, transport and fate of Mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351
- CABRERO, J.I. (2005) Estudio de la dinámica de adsorción y tolerancia al mercurio de plantas de altramuz. *Proyecto fin de carrera C.C Ambientales (2004-2005)*. Tutor técnico: R. Millán. Dpto. Medio ambiente. Grupo de conservación y recuperación de suelos. CIEMAT.
- CALDERON, F., PAULOVA, M. (1999) Metodologías para la química de suelos.: [http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis\\_De\\_Suelos/MetodosQuimicosSuelos.htm#0](http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Suelos/MetodosQuimicosSuelos.htm#0)
- CARRASCO, J., MANZANARES, P., TALLOS, A. Y RECREO, F. (2001). Bioremediation and economical renewal of industrially degraded land using biomass fuel crops. *BIORENEW*. European Commission of Degraded land Using Biomass.
- CARRASCO, S. Y MILLÁN, R. (2008) Influencia de la adición de fertilizantes y enmendantes orgánicos en suelos contaminados por mercurio. *Informes técnicos del CIEMAT*. Nº 1153.
- CONSTANTINO, E., GERATH, M., MIT CHELL, D., SEIGNEUR, C. Y LEVIN L. (1995) Mercury from power plants: a probabilistic approach to the evaluation of potential health risks. *Water, Air and Soil Pollution* 80: 1129-1138.
- DOADRIO VILLAREJO, A.L. (2004) Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. Real Academia de Farmacia. <http://www.raf.es/pdf/articulos/toxicologiadelmercurio.pdf>
- EPA (1997) mercury study report to Congress. Volume III. Fate and transport of mercury in the environment. *Office of air Quality planning and standards and office of research and development*. Washington. 376 p.p.
- EPA. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1997) EPA Mercury study report to congress, Volume III. Fate and transport of mercury in the environment <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume3.pdf>.

- FERNÁNDEZ, R., SIERRA, M.J., VILLAGÓNIGA, M. Y MILLÁN R. (2010) Análisis de parámetros edáficos en Almadenejos. Comportamiento del mercurio en el sistema suelo-planta. *Informes técnicos del CIEMAT*. Nº 1193.
- FERRARA, R., MASERTI, B.E. Y BREDER (1991) Mercury in abiotic and biotic compartment of and area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata). *Water, Air and Soil Pollution* 56: 219-223.
- GAONA MARTINEZ, X. (2004) El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para la determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. *Tesis de la Universidad Autónoma de Barcelona*. Dpto. Química. Unidad química analítica.
- GUITIÁN OJEA, F. Y CARBALLAS FERNÁNDEZ, F. (1976) Análisis del complejo de suelo. *Técnicas de análisis del suelo*. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela, p.p 151-152.
- HEERAMAN, D.A., CLAASSEN, V.P. Y ZASOSKI, R.J. (2001) Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro Fescue (*Vulpia myuros* L.). *Plant and soil* 234: 215-231
- HIGUERAS, P. Y OYARZUN, R. 2006. Contaminación, reales decretos, y el legado minero de España.  
[http://www.ucm.es/info/crismine/HTML\\_Almaden/Almaden\\_contaminacion.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Almaden_contaminacion.htm)
- HIGUERAS, P., ORYAZUM, R., BIESTER, H. LILLO, J. Y 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.
- HIGUERAS, P., OYARZUN, R. LORENZO, S., GRAY, J.E., BIESTER, H. (2007) Caso práctico: Mercurio en el medio ambiente del distrito minero de Almadén. Un fenómeno dinámico. <http://www.aulados.net>
- HIGUERAS, P., OYARZUN, R., MUNHÁ, J., MORATA, D. (2000). The Almadén metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization process at an intraplate tectonic setting. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 13-1: 105-119.
- HOGG, T.J., STEWARDJ.W.B. Y BETTANY, J.R. (1978) *Journal of Environmental Quality*. 7: 440-450.
- KENDORFF, H. Y SCHNITZER, M. (1990) *Geochimica Cosmochimica Acta* 44: 1701-1708.
- LEY 10/98, de 21 de abril, de Residuos. BOE Nº96 1372-84
- LEY 5/2003, de 20 de marzo, de Residuos de la Comunidad de Madrid, BOE Nº 128.
- LINDERG S.E., JACKSON, D.R., HUKABEE J. W., JANKEN, S.A., LEVIN, M.J. Y LUNA, J.R. (1979) Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almadén mercury mine. *Journal Environmental Quality* 8: 572-578.
- LINDERG, S.E., MEYERS, T.P., TAYLOR, G.E., TURNER, R.R. Y SCHROEBER, W.H. (1991) *Journal of Geophysical Research* 97: 2519-2582.

- LINDSAY, W.L. (1979) Chemical equilibria in soils. *John Wiley and Sons*, New York, 449 p.p.
- MAPA (1994) Ministerio de Agricultura, pesca y alimentación. Métodos oficiales de análisis Tomo 3: 622.
- MATILAINEN, T., VERTA, M., Y CORONEN, H., WSI-RAUVA, A. Y NIEMI, M. (2001) Behaviour of Mercury in soil profiles: Impact of increased precipitation, acidity and fertilization of mercury methylation. *Water, Air and Soil Pollution* 125: 105-119.
- MILLÁN, R., GAMARRA, R., SCHMID, T., SIERRA, M.J., QUEJIDO, A.J., SANCHÉZ, D.M., CARDONA, A.I. Y FERNÁNDEZ, M. (2005) Mercury content in flora and soils for Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment* 368: 79-87.
- MILLÁN, R., SCHMID, T., SIERRA, M.J., CARRASCO-GIL, S. VILLADÓNIGA, M. RICO, C. SÁNCHEZ LEDESMA, D.M., DÍAZ PUENTE, F.J. (2010) Spatial variation of biological and soil properties in an area affected by a metallurgical mercury plant: Almadenejos (Spain)
- PORTA, J., LÓPEZ-ACEVEDO, M. Y ROQUERO, C. (1999) Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 2ª edición. Ediciones Mundi-prensa. Bilbao. España. 849 p.p.
- REAL DECRETO 9/2005, de 24 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE nº15, 1833-43.
- SÁNCHEZ, D.M., Quejido, A.J., Fernández, M., Hernández, C., Schmid, T., Millán, R. González, M., Aldea, M., Martín, R., and Morante, R., 2005. Mercury and trace element fractionation in Almadén soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 1507-1513
- SAWIDIS, T., MARNASIDIS, A., ZACHARIADIS, G. Y STRATIS, J.A. (1995) A study of air pollution with heavy-metals in Thessaloniki city (Greece) using as biological indicators. *Arch Environ Contam Toxicol* 28: 118-124
- SCHMID, T., MILLÁN, R., SANCHEZ, D., QUEJIDO, A., FERNANDEZ, M., SIERRA, M.J., PIROTTA, I., VERA, R. 2005. Mining influences on soils in the district of Almadén (Spain). *Consoil 2005*
- SCHMID, T. MILLÁN, R., VERA, R., TALLOS, A., RECREO, F., QUEJIDO, A., SÁNCHEZ, Mª, D. Y FERNÁNDEZ, M. (2003). The distribution of Mercury in a characterized soils affected by mining activities. *8<sup>th</sup> International FZK/TNO Conference on contaminated soil*. (Consoil 2003). Conference Proceedings. p.p. 3287-3294
- SCHUSTER, E. (1991). The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes. A review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution* 57: 667-680
- SEWARD M.R.D Y MASHHOUR, M.A. (1991) *Nerium oleander* as a monitor of heavy pollution. In: Öztürk, M.A., Erdem, Ü., Görk, G., editors. *Urban ecology*. Izmir (Turkey): Ege University Press: 48-61

- SIEGEL, S.M. Y SIEGEL, B.Z. (1998). *Water, Air and Soil Pollution* 40: 443-448
- SIERRA HERRAIZ, M., 2008. Tesis Doctoral: Alternativas de uso agrícola para suelos con altos contenidos de mercurio: aplicación a la comarca minera de Almadén. Madrid, CIEMAT/UAM
- SOLTANPOUR, P.N Y SCHWAB, A.P, (1997) A new test for simultaneous extration of macro and micronutrients on alkaline soils. *Communication in Soli Science an Plants Analysis* 8: 195-207
- ULISES, F. (2007) Efectos del mercurio en el medio ambiente y la salud. *Proyecto GAMA-COSUDE*.  
[http://geco.minerartesanal.com/tiki\\_Download\\_Wiki\\_Attachment.php?attd=1248](http://geco.minerartesanal.com/tiki_Download_Wiki_Attachment.php?attd=1248)
- WARREN, H.V., DELAVault, R.E. Y BARASKO, J. (1966) *Economical Geology* 61: 1010-1028.
- WOLLAST, R., BILLEN, G. Y MACKENZIE, F.T. (1975) Behaviour of mercury in natural systems and its global cycles. *Ecological Toxicology Research: Effects of heavy metal and organohalogen compounds*. Proceeding of a NATO Science Conference. London, N.Y Plenum Press, p.p 145-166.
- XIAO, Z.F., MUNTHE, J., SCHROEDER, W.H. Y LINDQUIST, O. (1991) *Tellus* 43B: 267-279.
- XU, H. Y ALLARD, B. (1991) effects of fulvic acid on the speciation and mobility of mercury innocuous solutions. *Water, Air and Soil Pollution* 56: 717-719.

## 6. Anexos

### 6.1 ANEXO I PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

#### 1.1. Medición del pH por medio de pH-metros

##### 1.1.1. Fundamento. Principio del método

Para la medición del pH puede utilizarse un pH-metro. Éste consta de un electrodo de vidrio que funciona como electrodo indicador, cuyo potencial varía al introducirlo en la suspensión suelo-agua, hasta que se alcanza el equilibrio.

El pH de muestras edáficas puede medirse sobre pasta saturada en agua destilada, con lo que se obtiene el pH de la solución del suelo, que se corresponde a la acidez real.

##### 1.1.2. Material

- Equipo: pH-metro modelo Orion 250 A (Figura 18)
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Papel de secar
- Frasco lavador con agua destilada
- Solución tampón de pH=4,01, pH=7,00 y pH=10.01
- Agitador magnético e imanes

##### 1.1.3. Calibración del pH-metro modelo Orion 250 A

Para la calibración de este equipo se necesitan los patrones de disoluciones tampón de pH=4,01, pH=7,00 y pH=10.01.

Primero se pulsa el botón “calíbrate”, en la pantalla se pedirá el número de soluciones tampón o buffer que se van a medir, en este caso 3. Seguido de esto, se introduce el electrodo, previamente lavado con agua destilada y secado con papel secador, en el patrón de pH=4,01. Una vez aparece en la pantalla “ready” se introduce el valor de pH de la solución y se pulsa el botón “YES”. Este mismo proceso se ha de realizar con los patrones de pH=7,00 y pH=10,01 teniendo que limpiar y secar el electrodo entre mediciones.

##### 1.1.4. Procedimiento

Para la medición del pH, son pesados 10 gramos de suelo tamizado a 2 mm de cada una de las muestras e introducidas en vasos de precipitados de 250 ml y se añaden 25 ml de agua destilada. Se les introduce a cada vaso un imán y se les deja agitar durante un tiempo mínimo de 30 minutos y un máximo de 2 horas.

Una vez que la muestra ha sido agitada se procede a la medida del pH, para ello, se introduce el electrodo en sobrenadante. La lectura es considerada válida, si la variación de pH es menor a 0,1 unidades en 30 segundos. Entre las mediciones de muestra y al finalizar dicho proceso, es necesaria la limpieza del electrodo con agua destilada y su posterior secado.

## **2.1. Medición de la conductividad eléctrica en una suspensión de mezcla suelo-líquido (1:2,5) y (1:5)**

### **2.1.1. Fundamento. Principio del método**

Para la medición de la conductividad eléctrica se utiliza un conductímetro. El conductímetro produce mediante dos electrodos incluidos en una sola sonda, unas pequeñas corrientes entre éstos, que miden el paso de la corriente en una solución mediante un voltímetro de gran precisión

### **2.1.2. Materiales**

- Equipo: Conductímetro (Crison EC-Meter Basic 30<sup>+</sup>) (Figura 19)
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Papel de secar
- Frasco de lavar con agua destilada
- Agitadores magnéticos e imanes
- Patrones de calibrado: solución tampón 147  $\mu\text{S/cm}$  y 1413  $\mu\text{S/cm}$ , solución estándar 12,88 mS/cm

### **2.1.3. Calibración del conductímetro modelo Crison EC-Meter Basic 30<sup>+</sup>**

Para la calibración de este equipo se necesitan los patrones de calibrado: solución tampón 147  $\mu\text{S/cm}$  y 1413  $\mu\text{S/cm}$  y solución estándar 12,88 mS/cm.

Primero se pulsa el botón “calíbrate”, en la pantalla se pedirá el número de soluciones que se van a medir, en este caso 3. Seguido de esto, se introduce los electrodos en la solución tampón 147  $\mu\text{S/cm}$ . Una vez aparece en la pantalla “ready” se introduce el valor de exacto de la solución y se pulsa el botón “YES”. Este mismo proceso se ha realizar con la solución tampón de 1413  $\mu\text{S/cm}$  y la solución estándar 12,88 mS/cm, teniendo que limpiar y secar los electrodos entre mediciones

### **2.1.4. Procedimiento**

Para la medición de la conductividad eléctrica, son pesados 10 gramos de suelo tamizado a 2 mm de cada una de las muestras e introducidas en vasos de precipitados de 250 ml y se añaden 25 ml de agua destilada. Se las introduce a cada vaso un imán y se las deja agitar durante un tiempo mínimo de 30 minutos y un máximo de 2 horas, para lograr el equilibrio iónico.

Una vez que la muestra ha sido agitada se procede a la medida de la CE, para ello, se introducen los electrodos en sobrenadante. La lectura es considerada válida, si la variación de pH es menor a 0,1 unidades en 30 segundos. Entre las mediciones de muestra y al finalizar

dicho proceso, es necesaria la limpieza de los electrodos con agua destilada y su posterior secado.

Para llevar a cabo la medición de la conductividad eléctrica en una suspensión suelo-líquido (1:5) sólo debemos añadir 25 ml más de agua destilada a la suspensión anterior. El procedimiento a seguir una vez añadido el agua destilada es exactamente el mismo que en el caso anteriormente citado.

### **3.1. Determinación de la materia orgánica del suelo por oxidación (Método de Walkey-Black)**

#### **3.1.1. Fundamento. Principio del método**

Bajo la denominación de carbono total se incluyen diferentes formas de presentación del C tales como carbonatos, formas condensadas, residuos de plantas etc.

Con este método se obtiene el valor de aquella materia orgánica denominada fácilmente oxidable. Por ello su determinación se realiza mediante una oxidación húmeda del C orgánico por exceso de dicromato potásico, en medio fuertemente sulfúrico, utilizando el calor de dilución de este ácido, para facilitar la oxidación según la fórmula:



El exceso de dicromato se valora con sulfato ferroso amoniacal en presencia de ácido fosfórico, utilizando difenilamina como indicador.

#### **3.1.2. Materiales**

- Enlermeyer de 250 ml
- Probeta de 100 ml
- Pipetas de 10 ml y 1 ml
- Bureta de 25 ó 50 ml
- Pesasustancias de 6 ml y 3 ml
- Agitador magnético e imanes
- Matraz aforado de 1 L

#### **3.1.3. Reactivos**

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> del 85% (Ácido fosfórico del 85%)
- NaF (Fluoruro sódico sólido)
- Disolución (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 1N (Dicromato potásico 1N) Es necesaria su preparación previa, para ello se coge una cantidad de dicromato superior a 60 g y se mete en estufa durante toda la noche a 105°C, pasado este tiempo se saca de la estufa y se mete en el desecador. De ahí se coge la cantidad que se necesite. Disolver 49'05 g de K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>, en agua destilada y enrasar a 1 L, usando el matraz aforado.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 96% (Ácido Sulfúrico concentrado del 96%)

- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Sulfato de plata)
- Indicador de difenilamina: Disolver 0,5 g de difenilamina en 20 ml de agua destilada y añadir 100ml de ácido sulfúrico (96%)
- Disolución ferrosa de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 N (Sulfato ferroso amónico - sal de Möhr) 0,5 N. Disolver 196,10 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en unos 800 ml de agua destilada que contengan 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (96%), medidos con bureta, enrasando a 1L utilizando un matraz aforado

### 3.1.4. Procedimiento

Pesar 0,5 g de la muestra de suelo secada al aire y tamizada a 2 mm y colocarla en un erlenmeyer de 250 ml. Seguidamente añadir 10,0 ml de dicromato potásico 1N medidos en pipeta de 10 ml y agitar manualmente durante 30 segundos. A continuación, se vierten 20,0 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (96%) agitándose de forma manual o mecánica bajo la campana de extracción. Después dejar la mezcla en reposo durante 30 minutos a ser posible sobre una placa metálica o de amianto y a continuación añadir 100 ml de agua desionizada y dejar enfriar al aire.

Una vez fría la muestra, añadir 10,0 ml de ácido orto-fosfórico (85%) y 1,0 ml de indicador difenilamina. La adición del ácido ortofosfórico y de la difenilamina debe realizarse de forma seguida y justo antes de la valoración.

Por último se procede a la valoración de la mezcla con sal de Möhr mediante bureta y utilizando un agitador magnético hasta cambio de color (de azul de azul violáceo hasta vede brillante). En este punto anotar los ml de sal de Möhr gastados en la valoración.

### 3.1.5. Resultados

Para averiguar el % de materia orgánica que presenta la muestra de suelo analizada se utiliza la siguiente fórmula:

$$\%M.O = (1-M/B)*6,7/P$$

Donde:

**M**= ml de sal de Möhr gastados en la valoración de la muestra

**B**= ml de sal de Möhr gastados en la valoración del blanco

**P**= peso de la muestra

## 4.1. Etapas de la Extracción Secuencial SEP CIEMAT (Sánchez et al., 2005)

### ETAPA 1

Pesar 0,5 g de la muestra de suelo bulk (con un tamaño inferior a 2 mm) secada al aire y colocarla en un tubo de centrifuga de plástico con tapón de rosca con 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q. A continuación:

- 1 hora de agitación orbital a  $T^a$  ambiente
- 15 minutos de centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar 0.45  $\mu\text{m}$ .

- Acidular con  $\text{HNO}_3$ , suprapur (0.1 ml).
- Guarda en nevera

## ETAPA 2

Se toma el residuo de la Etapa 1 y se añade 20 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M (pH=7) con pipeta.

Seguidamente:

- 1 hora de agitación orbital a  $T^a$  ambiente
- 15 minutos de centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar 45  $\mu\text{m}$  sobre un matraz aforado de 25 ml
- Lavar el residuo con 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  de mili-Q
- 10 min de centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar lavado 45  $\mu\text{m}$  y reunir con filtrado anterior
- Acidular con  $\text{HNO}_3$  suprapur (0.5 ml)
- Aforar a 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q y guardar en nevera

## ETAPA 3

Se toma el residuo de la Etapa 2 y se añade 20 ml de solución Morgan ( $\text{NH}_4\text{AC}$  1M pH=4,5). A continuación:

- 4 horas a 85 °C en baño de agua
- 15 min de centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar lavado 45  $\mu\text{m}$  y reunir con filtrado anterior
- Acidular con  $\text{HNO}_3$  suprapur (0.5 ml)
- Aforar a 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q y guardar en nevera

## ETAPA 4

Se toma el residuo de la Etapa 3 y se añade 20 ml de solución Tamn (5.45 g  $\text{l}^{-1}$  de ácido oxálico+ 8.05 g  $\text{l}^{-1}$  de oxalato amónico pH=2,8). A continuación:

- 4 horas de agitación orbital (los tubos deben estar protegidos de la luz con papel aluminio)
- 15 min de centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar lavado 45  $\mu\text{m}$  y reunir con filtrado anterior
- Acidular con  $\text{HNO}_3$  suprapur (0.5 ml)
- Aforar a 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q y guardar en nevera

## ETAPA 5

Se toma el residuo de la Etapa 4 y se añade 30 ml de  $\text{HCl}$  6 M. Seguidamente:

- 2 horas a 85 °C en baño de agua y agitación manual ocasional
- 15 min centrifugación a 10.000 rpm
- Filtrar 0,45  $\mu\text{m}$  sobre matraz aforado de 100 ml
- Lavar el residuo con 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q

- 10 min de centrifugación
- Filtrar lavado 0.45  $\mu\text{m}$  y reunir con filtrado anterior
- Aforar con  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q
- Guardar tanto filtrado como el residuo en nevera

#### **ETAPA 6**

Se toma el residuo de la Etapa 5 y se añade 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A continuación:

- Se deja 1 hora agitando manualmente de forma ocasional y cada 15 min se introduce en un baño de ultrasonido.
- Se introduce 1 hora en baño de agua a 85°C destapados para bajar el volumen.
- Se añaden otro 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se deja 1 hora a 85°C con el tapón superpuesto.
- Después 2 horas más a 85°C destapados para reducir volumen.
- Se añaden 25 ml de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  1 M pH=2 y se deja toda la noche en agitación orbital.
- Centrifugar 15 min a 10.000 rpm.
- Filtrar 0.45  $\mu\text{m}$  sobre matraz aforado de 50 ml.
- Lavar el residuo con 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q y centrifugar 10 min.
- Filtrar 0.45  $\mu\text{m}$  y reunir con filtrado anterior
- Aforar con  $\text{H}_2\text{O}$  mili-Q
- Guardar en nevera

#### **ETAPA 7**

Se toma el residuo de la Etapa 6 y se añaden 5 ml de HF concentrado, se agita bien y se deja toda la noche. Al día siguiente se le añaden 5 ml de  $\text{HNO}_3$  y 5 ml de HCl, y se introducen en reactores y se les somete a un ataque con microondas. Transcurrido un día se filtra 0.45  $\mu\text{m}$  y se aforo a 50 ml en matraces de plástico. Por último la muestra se guarda en nevera.

