

Aplicabilidad de Técnicas de Volatilización Controlada de Mercurio en el Cerco Minero de Almadenejos

L. Sánchez
M. J. Sierra
R. Millán



Aplicabilidad de Técnicas
de Volatilización Controlada
de Mercurio en el Cerco
Minero de Almadenejos

L. Sánchez

M. J. Sierra

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 -26385-2011
ISSN: 1135 - 9420
NIPO: 721-13-009-9

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

EVAPORATION; MERCURY; MINING; ENVIRONMENTAL MATERIALS; SOILS;
SITE CHARACTERIZATION; CONTAMINATION

Aplicabilidad de Técnicas de Volatilización Controlada de Mercurio en el Cerco Minero de Almadenejos

Sánchez, L.; Sierra, M.J.; Millán, R.
42 pp. 16 figs. 20 refs.

Resumen:

El presente documento realiza un estudio sobre el Cerco Minero de Almadenejos (Ciudad Real), emplazamiento de interés arqueominero cuyos terrenos e instalaciones presentan diferentes niveles de contaminación por mercurio. Su recuperación es de especial interés para el desarrollo socioeconómico de la región.

Se lleva a cabo una investigación preliminar del emplazamiento y se presenta como alternativa de remediación la volatilización forzada in situ del contaminante, para estudiar si podrían alcanzarse los niveles de contaminación necesarios para el cambio de uso del emplazamiento. La metodología propuesta permite ajustar los tiempos de tratamiento en función de los niveles de contaminación inicial y posibilita la descontaminación de suelos e instalaciones mediante técnicas no destructivas. Por tanto, dicha técnica respeta los antiguos hornos de fundición de cinabrio presentes en el cerco minero, de alto valor histórico dentro de la minería del mercurio, cuya conservación y restauración es clave para el uso futuro del emplazamiento.

Aplicability of the Mercury Controlled Volatilization Technique in the “Cerco Minero de Almadenejos”

Sánchez, L.; Sierra, M.J.; Millán, R.
42 pp. 16 figs. 20 refs.

Abstract:

This work study the case of the “Cerco Minero de Almadenejos” (Ciudad Real), that is an important archaeological mine site in the region. In this place, different contamination levels can be finding in the soil and installations. The recovery of this site it will be of interest for the socio-economic development of the area.

A preliminary study of the site has been carried out, in order to evaluate the possibility of the application of an “in situ” controlled mercury volatilization process as an alternative remediation technique. In case of reaching the established legal mercury levels, it could be possible to change the land use of the site. The proposed methodology includes the possibility of control the time required for a complete treatment as a function of the initial contamination level, in this way, the soil and installations decontamination process is performed by a non-destructive way. Finally, the proposed technology respects the old metallurgical plant where cinnabar was treated and burned, having the furnaces an elevated historical value whose restoration and conservation is important for the future use of the site.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN

2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

- 2.1. Historia del distrito minero de Almadén.
- 2.2. Historia del emplazamiento.
- 2.3. Actuaciones E.

3. MARCO LEGAL

- 3.1. Legislación Aplicable.
- 3.2. Valores Referencia.

4. ESTUDIO DEL EMPLAZAMIENTO.

- 4.1. Situación Geográfica.
- 4.2. Área de Estudio
 - 4.2.1. Clima e Hidrogeología.
 - 4.2.2. Geología.
- 4.3. Características del Emplazamiento.
 - 4.3.1. Dimensiones.
 - 4.3.2. Suelo.
- 4.4. Estudio del Contaminante.
 - 4.4.1 Usos del mercurio
 - 4.4.2 Características y Comportamiento.
 - 4.4.3 Toxicidad.
- 4.5. Caracterización Contaminación.
 - 4.5.1. Datos Existentes
 - 4.5.2. Programa de Muestreo y Caracterización.
 - 4.5.3. Métodos Analíticos.
- 4.6. Análisis de Riesgos
 - 4.6.1 Modelo Conceptual.
 - 4.6.2 Rutas de Exposición.
 - 4.6.3 Conclusiones.

5. PROYECTO DE REMEDIACIÓN

- 5.1. Alternativas de Remediación. Justificación.
- 5.2. Aspectos Técnicos.
- 5.3. Aspecto Económicos.

6. CONCLUSIONES

ANEXO I. DOCUMENTACIÓN. FUENTES DE INFORMACIÓN.

ANEXO II. GUÍA DE SEGURIDAD PARA EL MERCURIO.



1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo la propuesta de un método de remediación alternativo para la recuperación de los antiguos hornos de fundición de cinabrio (Hornos de Buitrones) situados en Almadanejo, pertenecientes al distrito minero de Almadén. Este emplazamiento ha quedado fuera de las actuaciones de recuperación llevadas a cabo en las minas de Almadén que tras su remediación, han dado lugar al Parque Minero de Almadén. De este modo se ha producido no solo la rehabilitación de las minas, sino su conversión al uso turístico, ofreciendo un “parque temático” sobre la minería del mercurio en la región.

Los antiguos hornos del Cerco de Buitrones (Almadanejo) poseen un valor histórico conjunto con el de las propias minas, por lo que es interesante su incorporación dentro del Parque Minero de Almadén. El objetivo principal es estudiar las posibilidades de aplicación de métodos no destructivos para la recuperación de suelos que permitan alcanzar los niveles de contaminación necesarios para el cambio de uso de los terrenos. Por otro lado, las técnicas de descontaminación empleadas han de poder garantizar la conservación de las construcciones cuyo valor histórico y arqueológico es el motivo de inclusión en el Parque Minero de Almadén.

Por último hay que tener en cuenta la importancia de fomentar la actividad turística en la zona que ha visto el cese de la actividad minera, después de más de dos mil años de explotación continuada, causando un gran problema socioeconómico en la comarca.

El presente trabajo analiza la zona de estudio siguiendo el proceso de gestión de suelos contaminados, encuadrándose dentro de la etapa de investigación inicial por un lado, y proponiendo una técnica de actuación que permita la consecución de los objetivos planteados para la recuperación del emplazamiento.

El interés histórico de los cercos mineros del distrito de Almadén, hacen que sean objeto de rehabilitación y adecuación para uso turístico. A fin de evaluar los riesgos implícitos y permitir la restauración, el presente estudio tiene por objetivos los siguientes aspectos:

- **Conocer las condiciones de partida del los terrenos afectados.** Conocer las propiedades, concentración y distribución del contaminante así como la evaluación de riesgos asociada, así como determinar el alcance de la afección.
- **Reducir la Contaminación.** Mediante técnicas de remediación que sean capaces de reducir las concentraciones de contaminación hasta alcanzar los valores necesarios para el uso futuro de los terrenos afectados. La selección de atiende a factores técnicos como socioeconómicos.
- **Conservar el patrimonio histórico y arqueológico.** Para ello será necesario que las técnicas de remediación empleadas impliquen el menor movimiento y manipulación de suelo, así como cualquier acción que pueda dañar las infraestructuras a rehabilitar.

Por último, señalar que quedan fuera de los objetivos de este estudio las implicaciones ambientales que puedan tener lugar. En la actualidad existen planes de vigilancia y de recuperación ambiental que están centrados en específicamente en este

ámbito. No obstante, se tendrán en cuenta este aspecto para garantizar la minimización de los riesgos ambientales derivados de la intervención en el emplazamiento.

2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.

2.1. Historia del distrito minero de Almadén.

La historia de la minería del mercurio en Almadén es sin duda la más interesante en todo el mundo, tanto por su antigüedad como por la cantidad de mercurio que se ha extraído de sus minas.

No se conoce exactamente cuando empieza la explotación minera de Almadén, pero ya varios siglos antes de cristo la capital de la comarca era conocida por los celtas como Sisapo, que significa “mina oculta”. Los romanos (siglo I d.C.) ya exportaban de Almadén grandes cantidades de cinabrio (HgS) para elaborar bermellón, pintura o tinte rojo tan característico de los ornamentos romanos. Pero no solo Roma era el destino del mineral, a lo largo de la historia el mercurio procedente de la comarca ha sido exportado en diferentes formas a todo el mundo, no obstante se estima que en el distrito minero de Almadén se encuentra la tercera parte de todo el mercurio existente en el planeta.

A comienzos del s. XIII, tras un periodo de ralentización de las actividades mineras, Almadén pasa a ser reconquistado por los árabes. Es a ellos a los que se debe el nombre de Almadén cuyo significado es “la mina” y también azogue, nombre con el que se conocía el mercurio hasta el s. XVIII. A partir d entonces la mina es cedida a la Orden de Calatrava la cual, mediante arrendamientos, gestionará la explotación. Hasta finales de la edad media produce bermellón, solimán (corrosivo utilizado en el curtido de pieles) y azogue.

En el s. XV se descubre la utilidad del mercurio (azogue) para la amalgamación de metales como el oro y la plata. Es entonces cuando la producción sufre un repunte, destinado a la minería del oro en África y después en las Indias. Por este motivo se duplica la producción, se emplean “forzados” en las minas y se empieza a observar los efectos nocivos que el azogue provoca en los mineros. A causa de los numerosos casos de enfermedades y muertes que acontecen en las minas, en 1557 se decide dotar a la villa con un médico y un boticario. Posteriormente, en 1565 se crea un hospital para mineros y 1579 Felipe II ordena que la jornada laboral de los mineros no exceda las 8h. Pero la presión productiva no decae, ya que a mediados del siglo XVI, Almadén es el sostén de la economía colonial española, enviando gran parte de su producción a las colonias en América para su uso en minería de metales preciosos.

Como consecuencia del descubrimiento progresivo de los diferentes usos del mercurio la actividad minera se mantiene en aumento. Pero a medida que se conocen las propiedades tóxicas del mercurio y su problemática como contaminante global, se va limitando su uso hasta el punto de quedar prohibida, a partir de 2011, la exportación de diferentes compuestos de mercurio (Reglamento Europeo 1102/2008). Finalmente en 2002, después de más de dos mil años de explotación, se detienen los trabajos de extracción de mineral y en 2004 cesan todos los trabajos en el yacimiento de mercurio más grande de la historia.

En la actualidad Minas de Almadén y Arrayanes S.A. (MAYASA), la cual explota las minas desde es la encargada de la restauración ambiental y gestión del proyecto de creación del Parque Minero de Almadén.

2.2. Historia del emplazamiento.



El Cerco de Buitrones es como se denomina el emplazamiento donde se encontraban los hornos (Buitrones) destinados a la extracción de mercurio (azogue) del mineral proveniente de las minas. El mineral previamente seleccionado, con alto contenido en cinabrio (HgS), era introducido en hornos de distintos tipos, cuya finalidad era volatilizar el mercurio para separarlo del estéril o ganga.

Hasta mediados del s. XVII se usaron los llamados hornos de reverberación o Jabecas, donde se introducían unos recipientes de cerámica los cuales contenían el mineral. Al enfriarse, se producía la separación del mercurio y el azufre, componentes del cinabrio. Posteriores avances permitieron la pirolisis del cinabrio formando HgO y SO_2 , la cual mejoró la eficacia de separación del mineral. En 1646, Juan Alonso de Bustamante, inspirado en técnicas de separación llevadas a cabo en Perú, desarrolla los hornos de Alaudeles o de Bustamante. Éstos consistían en una cámara donde se calentaba el mineral utilizando madera o carbón. El humo salía por unas conducciones cerámicas inclinadas llamadas Alaudeles, formados por piezas de barro que encajaban unas en otras y que presentaban un ensanchamiento. Los vapores se iban enfriando a su paso, condensado el mercurio y alojándose en dichos ensanchamientos. Una perforación en la parte inferior permitía la salida del mercurio, que escurría por los planos inclinados para ser recogido.

Este sistema de destilación aumento enormemente la eficacia de extracción y se utilizaron en Almadenejos, al principio junto con las Jabecas, hasta 1928.



Fig. 1. Horno de Alaudeles.

El mercurio sufría un largo y laborioso empaque y transporte, desde su extracción hasta que llegaba a los mineros americanos: partía de Almadén hasta Sevilla, desde Sevilla hasta Cádiz y desde aquí a Indias. El azogue se guardaba en baldeses, aunque después se buscaron otros contenedores más eficaces. El mercurio se guardaba en pilas de piedra de granito, en tinajas de barro cocido y en baldeses de pieles de

carnero. Todo esto se hacía en el cerco de buitrones, en donde los hornos eran fundamentales para destilar el mercurio.

El cerco tiene unos tres metros de altura, con mechinales repartidos por todo el muro. Tiene un total de siete puertas, todas ellas hechas en ladrillo. Todas están tapiadas, menos la puerta orientada al Oeste que sirve de acceso al interior. El tapiado de las puertas es antiguo, debió hacerse a principios del S.XX cuando dejaron de utilizarse los hornos. Se sabe que desde 1709 había dos pares de hornos en buitrones. En 1799 hay cuatro pares, en 1850 cinco pares y hasta se llegó a comentar la necesidad de construir seis pares en 1853. Actualmente en el recinto existen seis pares. En todos los hornos faltan los caños o alúdeles actualmente, pero se conservan bien los planos inclinados y en condiciones aceptables.

El almacén de Empaque de azogue está situado al sur de los hornos, es de planta rectangular, dividida en dos naves por arcos. Tiene dos plantas separadas por vigas de madera, la cubierta es a dos aguas y presenta gruesos contrafuertes al exterior. Tenía un edificio anterior, hoy perdido, del que solo quedan los arranques de las vigas y el empedrado. El acceso se hacía mediante tres arcos, hoy tapiados y dos puertas laterales, todos en la fachada principal. En el interior, las naves están divididas por arcos, revestidas las paredes con cal. En el plano del S.XVIII aparecen solo tres baterías de hornos, el almacén y dos caminos que atraviesan las dos puertas del lado sur. De aquí se deduce que el resto es de época posterior.

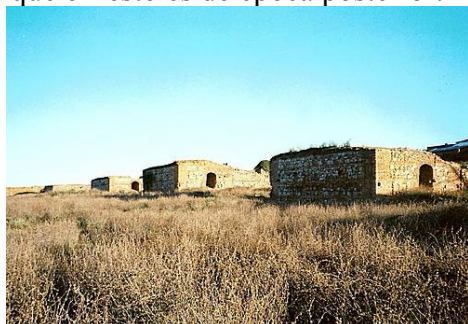


Fig. 2. Planos inclinados de Alaudeles, en la actualidad.

Por tanto, El Cerco de Buitrones es un emplazamiento que ha estado sometido durante cientos de años al trasiego de mineral, emisión e inmisión de vapores mercuriales, y manipulación y envasado de mercurio metálico. Resultado de todas estas actividades, los terrenos y construcciones de alto valor histórico, se han visto contaminados con compuestos mercuriales.

2.3. Actuaciones previas.

En el distrito minero de Almadén se ha llevado a cabo diversas tareas de recuperación de terrenos. Fundamentalmente se han centrado en la rehabilitación de suelos, escombreras e instalaciones mineras mediante un plan de restauración ambiental.

En Almadén, se ha creado el Parque Minero, restaurando los pozos de la mina, torres de elevación, malacates (molienda de mineral), hornos de destilación etc. En la escombrera de estériles se ha realizado un confinamiento mediante diversas capas de materiales aislantes, como arcillas y geotextiles, con el fin de evitar la filtración de aguas y la emisión de gases. Actualmente se han detectado problemas en el aislamiento a causa del movimiento de tierras de los taludes.

Por otra parte, existen líneas de investigación en la zona de estudio cuyo fin es la evaluación de la situación y la recuperación del distrito minero, entre las que destacan: “Recuperación de suelos con altos contenidos en metales pesados mediante

fitorremediación” (UCLM, CIEMAT y MAYASA); “Inmovilización de metales pesados procedentes de actividades industriales mineras” (UCLM, CIEMAT y MAYASA); “Restauración de Terrenos Afectados por Mercurio Ambiental” (CIEMAT y UAM); “Recomendaciones de uso de suelo y plantas en la Comarca de Almadén” (CIEMAT y UAM) y “Dinámica del mercurio en el sistema Suelo Planta” (CIEMAT)

Además de estas investigaciones, la empresa estatal MAYASA, lleva a cabo controles de vigilancia ambiental en la zona como controles a la población y trabajadores expuestos.

En cuanto al Cerco Minero de Almadanejos, a día de hoy no existe ningún plan de remediación, aunque se están empezando a buscar soluciones para emplazamiento por el interés histórico que representa para el Parque Minero. Hay algunos estudios y medidas de mercurio en suelos y atmósfera en la zona, que incluyen puntos de muestreo incluso dentro del propio cerco. Si bien no se trata de una caracterización sistemática, aportan datos de elevados niveles de contaminación, que afectan no sólo al uso del suelo, sino a la salud de la población cercana.

3. ÁMBITO LEGAL

3.1. Legislación Aplicable.

El mercurio está considerado como sustancia peligrosa en la actual legislación Española. Prácticamente la totalidad de la legislación vigente referida a este tema tiene su origen en la transposición de las correspondientes directivas de la Unión Europea. Su regulación es sectorial de tal manera que, mayoritariamente se recoge en la legislación para la protección del medio ambiente atmosférico y sobre tratamiento de aguas y residuos. Aunque no existe ningún plan nacional específico para el mercurio, sí hay en curso varios planes con incidencia sobre sustancias peligrosas:

- Plan Nacional de Residuos Peligrosos 1995-2000
- Plan Nacional de Suelos Contaminados 1995-2005
- Plan Nacional de Residuos Urbanos 2000-2006
- Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales
- Plan Nacional de Reutilización de Aguas Residuales.

Por otro lado, existen directivas europeas cuyo objeto es la reducción del uso y transporte del mercurio, como son:

-Directiva 82/176/CEE del Consejo, de 22 de marzo de 1982, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos.

- Reglamento CE 1102/2008, relativo a la prohibición de la exportación del mercurio metálico y ciertos compuestos y mezclas de mercurio, así como al almacenamiento seguro de mercurio metálico.

Respecto a la recuperación de los terrenos la Ley de Minas 22/1973 y sus respectivas modificaciones, obligan a quienes se aprovechan de los recursos a realizar los trabajos de restauración del área afectada, ya que la actividad minera extractiva genera la degradación del medio natural.

Por último, la Ley de Residuos 10/1998 y el Real Decreto 9/2005 por el que se establecen la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Además establece la obligatoriedad de tratar los suelos contaminados in-situ siempre que sea posible.

3.2 Límites Legislativos.

Para realizar establecer los objetivos de las tareas de remediación se aplicarán los diferentes límites legislativos aplicables al emplazamiento y las recomendaciones de los organismos internacionales competentes para cada uso del suelo. Los diferentes límites y recomendaciones son:

	CONCENTRACIÓN	FUENTE
AGUAS	1 µg /l (Hg)	-Directiva 98/83 Relativa a la calidad de las Aguas de Consumo
	2 µg /l (Hg)	-OMS
	0.1 µg/l (Rdf, Metil-Hg)	-EPA
ALIMENTOS	5 µg/kg peso corporal (ITS)	-FAO
AIRE	0.3 µg/m ³	-OMS

Respecto a los suelos, los valores guía propuestos por el gobierno canadiense en función del uso son:

VALORES GUÍA PARA CALIDAD EN LOS SUELOS				
Valor Guía (ppm o µg/g)	Uso del suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
VCS	6.6	6.6	24	50
VCS_{SH}	6.6 (ingestión)	6.6 (ingestión)	24 (ingestión)	99
VCS_{SA}	12 (contacto)	12 (contacto)	50 (contacto)	50 (contacto)

VCS_{SH}: Valor Guía Salud Humana.

VCS_{SA}: Valor Guía Salud Ambiental.

La legislación Española, mediante el R.D 1310/1990 de 29 de Octubre por el que se regula la utilización de lodos en el sector agrario, establece los siguientes valores límite:

	Suelo pH < 7	Suelo pH > 7
Valor límite de concentración de mercurio en suelos	1 mg/kg	1.5 mg/kg
Valor límite para las cantidades de mercurio que pueden ser vertidas en suelo (Media 10 años)	0.10 kg por Ha y año	

4. ESTUDIO DEL EMPLAZAMIENTO.

4.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA.

La zona de estudio se encuentra en el municipio de Almadenejos, al suroeste de la provincia de Ciudad Real. Dicha parcela se encuentra en el margen de la carretera CR424, a su paso por Almadenejos. Sus coordenadas GPS son N 38 44.445, W 4 42.729. Está franqueada al norte por la carretera CR424 y al sur por el propio núcleo de población de Almadenejos, a aproximadamente 25m de la calle Martínez Trapero Espalda. La parcela está delimitada por muros (cerco) pertenecientes a las antiguas instalaciones objeto de la recuperación.

4.2. ÁREA DE ESTUDIO

4.2.1 Clima e Hidrogeología.

El clima presente en la zona corresponde al clima Mediterráneo, con inviernos húmedos y fríos y veranos secos y templados. La temperatura media anual es de 16° y 587mm de precipitación acumulada anual. La media anual de evapotranspiración es de 963mm, con picos durante la época estival (Carrasco et al. 2001). Durante este periodo, las temperatura media de máximas puede alcanzar los 37.7°C. El rango de temperaturas en el mes de Enero son 1-8°C y 17-31°C en el mes de Julio.

En cuanto a los recursos hídricos, el valle donde se encuentra el emplazamiento está dentro de la red hidrográfica de los ríos Valdeazogues y Alcudia. No existe información detallada sobre las aguas subterráneas que puedan estar dentro del radio de influencia del emplazamiento. No existen indicios de afección en aguas subterráneas además del causado por el propio fondo geológico de la zona, no obstante es conveniente realizar estudios detallados que descarten contaminación de las aguas subterráneas.

4.2.2 Geología.

Las características geológicas de la zona de Almadén presentan unas características metalogénicas muy singulares. Pertenece al sector meridional de la Zona centroibérica del Macizo Hespérico, coincidiendo con la unidad geológica denominada Sinclinal de Almadén, formado por areniscas, pizarras y cuarcitas.

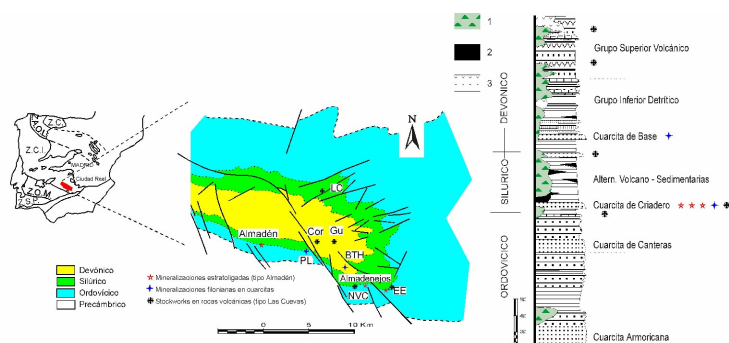


Fig 4.4.2. a. Mapa geológico Almadén.

4.2.3. Información socioeconómica.

El distrito de Almadén ha dependido históricamente de la actividad minera. El cese de ésta ha repercutido enormemente en el desarrollo socioeconómico de la comarca, que ha visto reducida su principal fuente de ingresos. Este fenómeno afecta a toda la región, donde la actividad industrial asociada a la minería ha sido el principal motor económico de la comarca. Coincidiendo con la clausura de la minas, se ha producido un aumento del desempleo, pérdida de población e inversión local. En Almadenejos, desde el año 2001 se ha reducido un 25% la población, y se ha producido un envejecimiento entorno al 31%, más del doble de la media española (Fte. INIE 2009). En cuanto al desempleo, la empresa encargada de la explotación minera MAYASA ha pasado de emplear a 2400 trabajadores en los años 50, a apenas 80 en la actualidad.

La inclusión del Cerco de Buitrones al Parque Minero de Almadén supondría un estímulo económico importante, por la creación de empleo directa y el aumento de los servicios asociados a la actividad turística.

Finalmente, la rehabilitación de los terrenos posibilita la recuperación de patrimonio histórico.

4.3. CARACTERÍSTICAS DEL EMPLAZAMIENTO.

4.3.1 Dimensiones de la parcela.

La parcela presenta una planta cuadrada de aproximadamente 185m de lado, con una superficie total de 33500m². Presenta una pendiente media aproximada de 10% en dirección N (Carretera CR-424).

Este terreno está rodeado por muros de 3m de altura (cerco minero), y en su interior existen los restos de 5 de los antiguos hornos de alaudeles, en diferentes estados de conservación.

4.3.2 Suelo.

Estudios edafológicos llevados a cabo en zonas muy próximas al cerco minero de Almadenejos, refieren el suelo como Alfisol, Xeralfer, Haploxeralfer (clasificación USDA).

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL SUELO			
ph	7.38±0.08	Capacidad Campo	15.36±0,76 %
Conductividad Eléctrica	0,266±0.31 dS/m	Humedad Saturación	34.8±0.83 %
CIC	29±1.04 cmol/kg	Materia Orgánica	8.17±0.36 %

Tabla 4.3.2 a Parámetros edafológicos del suelo. (ETSI Agrónomos, CIEMAT 2008)

En cuanto a la textura del suelo, el estudio granulométrico de las muestras tomadas en los horizontes A y B clasifica el suelo como *textura franca*, con las siguientes proporciones granulométricas (S.Carrasco, R. Millán 2008):

Horizonte	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
B	21	38	41
A	10	43	47

Las características texturales del suelo, con alto contenido en arena, tienen una porosidad eficaz (macroporosidad) adecuada para la circulación de aire y agua. Este factor puede resultar ventajoso para la aplicación de técnicas de remediación que impliquen la volatilización del contaminante.

No obstante, hay que señalar que en el emplazamiento las características naturales del suelo se han visto fuertemente alteradas por la actividad minera. Durante siglos se ha depositado mineral procedente de las minas (en bruto o molido), cenizas de la tostación de cinabrio así como productos de inmisión de los vapores emitidos en los hornos.

4.4. ESTUDIO DEL CONTAMINANTE

4.4.1 Usos del mercurio

A lo largo de la historia el mercurio ha sido utilizado para numerosos fines. Ya se utilizó en China, Asiria y Egipto polvo de cinabrio como pintura para la piel (Kirk-Othmer 1964), también en Egipto se han encontrado tumbas datadas en el 1600-1500 a.C, que tenía vasijas con mercurio en su interior. Ha sido utilizado como antiséptico y como tratamiento específico para la sífilis por Paracelso desde 1499 (Berman, 1980). Además, motivado quizá por sus singulares propiedades, se le atribuyeron cualidades mágicas, siendo muy apreciado por los alquimistas. En 1557 Bartolomé Medina desarrolló un método para amalgamar minerales de plata en frío, que provocó la expansión en el uso de este metal. Más tarde Torricelli lo emplearía para construir su barómetro y Fahrenheit en su termómetro.

Aunque la tendencia general del uso del mercurio es decreciente, hoy en día el uso principal del mercurio sigue siendo la producción de cloro y sosa cáustica por electrólisis de la sal común; la fabricación de pilas a base de óxido de mercurio está ya constreñida a China e India, salvo en las baterías para usos militares y equipos médicos, ante la carencia de sustitutos aceptables. Su empleo para amalgamas dentales permanece estático.

4.4.2 Características y comportamiento del mercurio.

El mercurio (Hg) es un metal pesado que se encuentra de forma natural como compuesto de algunos minerales. Su forma pura se conoce como mercurio “elemental” o “metálico”. Es un metal blanco plateado brillante, que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, pudiendo evaporarse formando gases incoloros e inodoros. En la siguiente tabla se resumen algunas propiedades del mercurio. (Tabla)

PROPIEDADES DEL MERCURIO			
Nº Atómico	80	Formas en la Naturaleza.	Estado Nativo Complejos Inorgánicos Complejos Orgánicos Sulfuros Mercúricos Sulfosales mercúricas estables.
Peso Atómico	200.59		
Punto Fusión	-38.9°C		
Punto Ebullición	356.6°C		
Densidad	13.55 g/l		
Solubilidad	6*10 ⁻⁵ g/l a 25°C	Minerales principales.	Cinabrio Livingstonita Metacinabrio
Presión de Vapor	1.22*10 ⁻³ mm a 20°C 2.8*10 ⁻³ mm a 30°C		
Estados de oxidación	0, I y II		

Tabla 4.4.2. a. Propiedades del Hg (Adriano, 1986)

El mercurio se encuentra de forma natural en la naturaleza en pequeña aunque distribuido de manera muy irregular. De esta manera, mientras que se estima que la concentración en la corteza terrestre es de unos 0.5mg/kg, en algunos puntos de Almadén se han medido concentraciones del orden de 5 mg/kg y hasta 1710 mg/kg en las propias minas (Millán et al. 2006). Por tanto, habrá que tener en cuenta el propio fondo natural de la zona a la hora de marcar los objetivos de recuperación.

Otro aspecto de destacable del mercurio, es su carácter de contaminante global. Como se ha dicho, puede encontrarse en diferentes estados de oxidación, formando numerosos compuestos químicos que presentan diferente solubilidad, o en su estado elemental. Además es capaz de pasar a estado gaseoso a temperatura ambiente, lo cual le hace adquirir todavía más movilidad, estableciendo el llamado “ciclo del mercurio” (Figura 4.2.a.). Una vez en el medio ambiente puede sufrir fenómenos de bioacumulación y biomagnificación en la cadena trófica, sobretodo algunas especies como el metilmercurio, que pueden suponer una exposición añadida a dicho contaminante.

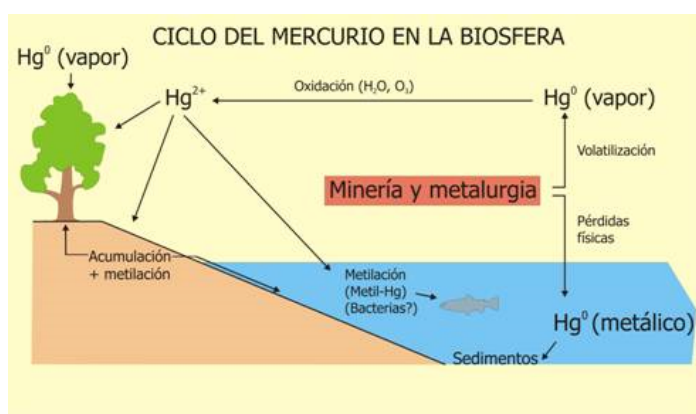


Figura 4.2a. Ciclo del Mercurio.

El ciclo del mercurio en la biosfera es un proceso complejo en el que intervienen numerosas reacciones en diversos medios. Hay que recordar que el caso de la recuperación del Cerco de Buitrones, se trata de una contaminación puntual debido a fuentes antropogénicas, unida a la propia contribución natural geológica. En el contexto de la técnica de remediación a emplear, nos centraremos en el comportamiento del mercurio en suelos y en cierta manera, en su dispersión a la atmósfera.

El mercurio en los Suelos.

El mercurio, una vez depositado en el suelo, es sometido a numerosas reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, humedad, contenido de ácidos húmicos, etc.) normalmente son favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg (II) como HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{OH})_2$. También se pueden formar especies menos reactivas como HgS y HgO . Aunque ciertos compuestos inorgánicos del mercurio son bastante solubles y por tanto móviles, estos suelen formar complejos con las arcillas y materia orgánica del suelo, sobre todo con ácidos fúlvicos y húmicos (Gaona, 2004). En cualquier caso la principal fuente de mercurio a considerar en el emplazamiento es el HgS , procedente de la actividad minera y manipulación de cinabrio, que presenta poca movilidad en los suelos.

No obstante, por la fuerte toxicidad y la facilidad para ser absorbido por los seres vivos, hay que hacer algunas consideraciones respecto a la formación de metilmercurio.

Los procesos de metilación del mercurio pueden ser por vía biótica mayoritariamente, aunque también puede ocurrir de forma abiótica. Las reacciones de biometilación son llevadas a cabo fundamentalmente por bacterias sulforeductoras, presentes en zonas saturadas, en condiciones casi siempre anóxicas. Estas bacterias suelen encontrarse en sedimentos de ríos, lagos y estuarios. Por otro lado, la presencia de iones sulfuro bloquea la actividad bacteriana y en consecuencia la metilación del mercurio. Además en concentraciones altas de sulfuro en el medio favorecen la precipitación del HgS en lugar de la metilación.

A pesar de que el emplazamiento no ofrece una situación favorable para los fenómenos antes citados, la especie química predominante en la zona es el HgS, el cual es propicio a sufrir dichas reacciones de metilación. Esto es debido a que el carácter neutro del HgS y su facilidad para atravesar las membranas celulares, hacen que este compuesto de mercurio inorgánico sea un buen candidato a la biometilación.

En cuanto a las reacciones de metilación abiótica, suelen ocurrir por transmetilación de otras especies organometálicas de otros metales como plomo, arsénico o estaño.

En definitiva, las características de la contaminación del emplazamiento, hacen que el principal aspecto a tener en cuenta sea la inhalación de vapores de mercurio elemental, como vía de exposición fundamental. Otras formas de exposición como la contaminación de acuíferos por lixiviación o la formación de metilmercurio son prácticamente despreciables, debido a la escasa movilidad de las especies químicas presentes y a las condiciones de humedad de los suelos.

El mercurio en la atmósfera

Como ya se ha visto, debido a sus propiedades físico-químicas, el mercurio tiene cierta facilidad a la volatilización. Este aspecto es de especial relevancia, ya que constituye una ruta de exposición difícil de controlar.

Las fuentes de emisión de mercurio a la atmósfera pueden ocurrir por procesos naturales o antropogénicos. Actualmente en la zona ya no existe actividad minera, por lo que la emisión de mercurio a la atmósfera es consecuencia de la volatilización de éste, procedente de terrenos contaminados y de la propia concentración geológica de mineral en la zona.

El mercurio suele ser liberado a la atmósfera en forma gaseosa, mayoritariamente como mercurio elemental Hg^0 y en menor medida, en compuestos oxidados. También puede pasar a la atmósfera en forma de partículas, procedentes de la resuspensión de suelos contaminados. Una vez en la atmósfera, el mercurio elemental tiene tiempos de residencia largos, entorno a un año, mientras que las formas oxidadas (Hg(II)) suelen depositarse en tiempos que oscilan entre horas y algunos meses. Por tanto, el aporte de mercurio a los suelos del cerco por inmisión, será en forma de cloruros y, mayoritariamente óxidos de mercurio.

Otra característica físico-química de interés son las temperaturas de desorción de los diferentes compuestos de mercurio. Nos permitirá ajustar los parámetros de la técnica elegida para la descontaminación de los terrenos. (Tabla 4.4.2 b)

TEMPERATURAS DE DESORCIÓN DE COMPUESTOS DE MERCURIO	
Compuesto	Temperatura de liberación del Hg (°C)
HgO	< 150
Hg ₂ Cl ₂	170
HgCl ₂	< 250
HgO	270-535
HgS	280-400
Hg en pirita	450
Hg en blenda	600
Hg en sustancias húmicas	200-300

Tabla 4.4.2. b. Temperaturas desorción mercurio.

4.4.3 Toxicidad

La toxicidad del mercurio es descrita por ya en el año 370 a.C. por Hipócrates, refiriéndose a algunas dolencias que padecían los esclavos que trabajaban en minas de mercurio. Las primeras referencias de los síntomas por la exposición a vapores de mercurio datan del s. XVII por Paracelso.

Su toxicidad varía en función del compuesto y la vía de exposición. El mercurio elemental es escasamente absorbido por *vía digestiva* entorno al 0,01%, mientras que por *inhalación* alcanza un 70% de absorción de la dosis administrada. En cuanto a la *ingestión*, el ClHg₂ es absorbido por el tubo digestivo (2-10%), dando lugar generalmente a intoxicaciones agudas. Por último, aunque es escasamente eficaz, se han dado caso de intoxicaciones por *absorción cutánea*, debido a la aplicación de cremas con compuestos de mercurio.

El compuesto más preocupante en cuanto a toxicidad se refiere, es el metilmercurio. El mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos, por su gran capacidad de absorción mediante ingestión (90%) y su capacidad para atravesar la barrera hematoencefálica. A todo esto se le une la capacidad de biomagnificación en la cadena alimentaria. Este fue el caso ocurrido en la bahía de Minamata (Japón), donde murieron y enfermaron gran cantidad de personas por la ingestión de pescado contaminado por los vertidos de una planta química de plásticos. Se han repetido casos de intoxicaciones semejantes como en Niigata (Japón) o Irak por diferentes causas, lo que ha motivado la tendencia al desuso de este elemento.

La enfermedad característica por intoxicación de mercurio se denomina Hidrargirismo que procede de la denominación en latín de mercurio (hydra-argirum, “plata líquida”). Sus efectos dependen de la vía de exposición y la forma química administrada. Mediante la inhalación de vapores de mercurio elemental aparecen dolores de pecho, disnea, hemoptisis (hemorragia pulmonar) y neumonitis intersticial, pudiendo causar la muerte. El órgano crítico mediante la inhalación de vapores es el sistema nervioso produciendo temblores, descoordinación motora, delirios y alucinaciones. En el caso de la ingestión de compuestos inorgánicos de mercurio, sobretudo ClHg₂, se produce gastroenteritis ulcerosa y necrosis tubular en riñones, su órgano diana, causando la muerte por anuria. El metilmercurio, gracias a su capacidad de atravesar la barrera hematoencefálica, tiene como órgano diana el sistema nervioso, viéndose afectada la visión, audición y en casos severos la función neuromuscular. Además en este caso los daños son irreversibles, al destruirse células neuronales. Otros

compuestos mercuriales, sobre todo las sales inorgánicas, pueden ser eliminados en las heces y orina, existiendo tratamientos para combatir la intoxicación por mercurio.

Se han descrito daños efectos teratogénicos causados por intoxicación de mercurio, incluso sin ninguna manifestación clínica en la madre. También, según la USEPA, tanto el cloruro de mercurio como el metilmercurio, se han relacionado con determinados tumores en riñón y pulmones en animales de laboratorio, considerándolo como probable cancerígeno en humanos.

Por último, el mercurio permanece en el organismo durante 30-60 días y puede ser detectado mediante su determinación en muestras de sangre, pelo u orina.

Los niveles considerados normales de mercurio en sangre son inferiores a 10µg/l y en orina de 20 µg/l. La dosis letal oral de cloruro de mercurio es de 30-50 mg/kg (Sue, 1998).

En cuanto a *intoxicaciones agudas*, la ingesta de una sal de mercurio, puede ocasionar un cuadro clínico que se caracteriza por una gastroenteritis aguda, estomatitis y colitis ulcero-hemorrágica, también puede presentarse una insuficiencia renal aguda, como consecuencia de una necrosis tubular aguda que afecta esencialmente a los túbulos proximales, en los casos graves se presenta shock e incluso puede conllevar la muerte. También se han descrito alteraciones cutáneas en forma de erupción morbiliforme. La inhalación de altas concentraciones de mercurio puede producir una irritación pulmonar que conlleve a un edema agudo de pulmón.

Por su parte, las manifestaciones clínicas debida a la *exposición crónica* al mercurio suelen cursar en forma de gingivitis y estomatitis, con salivación excesiva y dolor gingival, algunas veces se observa un rodete mercurial (pigmentación de las encías) y con frecuencia hay pérdida de piezas dentarias. Las alteraciones del sistema nervioso central se manifiesta por cambios de carácter y de personalidad (eretismo mercurial); el paciente puede presentar una timidez excesiva, insomnio, irritabilidad, pérdida de memoria, alucinaciones y estados maníaco-depresivos. También puede aparecer un temblor de tipo intencional (temblor mercurial). Aunque son excepcionales también puede ocasionar polineuropatías, sensitivo-motora que afectan a las extremidades inferiores. También se han descrito alteraciones renales (insuficiencia renal crónica) con afectación de los glomérulos y de los túbulos renales.

PARÁMETROS TOXICOLÓGICO DE INTERÉS.			
Ingesta Tolerable Semanal	5 µg/kg Hg Inorgánico. 1.6 µg/kg Metilmercurio.	Concentración de Referencia (RfC)	0.3 µg/m ³ en Aire.
Concentración Máxima Ambientes de Trabajo	500 µg/m ³ vapor Hg ⁰ . 100 µg/m ³ Hg orgánico.	LOAEL	9 µg/m ³ en Aire.
Concentración Promedio Ambiente Trabajo	50 µg/m ³ vapor Hg ⁰ .	Concentración en Agua Potable	1 µg/l.

Tabla 4.4.3a. Fuentes: Occupational Safety & Health Administration (OSHA), Environmental Protect Agency (EPA) y Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR).

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN.

Actualmente en el Cerco Minero de Almadanejos, existen datos aislados sobre concentraciones de mercurio en suelos y atmósfera, aunque no se ha realizado una caracterización sistemática de los terrenos. De cara al análisis de riesgos, la determinación de los objetivos de descontaminación y la técnica de remediación a emplear, es necesario llevar a cabo una caracterización que refleje los siguientes datos:

- Formas químicas presentes en los suelos. Dado que existen fuertes variaciones en cuanto a movilidad, solubilidad, toxicidad etc. es importante conocer el inventario químico de las fuentes de mercurio. Mediante el estudio histórico del emplazamiento, se considera que la principal forma química implicada es el sulfuro de mercurio HgS, componente del mineral utilizado en los hornos.

- Distribución espacial de la contaminación. Tanto es superficie como en profundidad, es necesario conocer las concentraciones de contaminación presente en el cerco.

- Medios implicados. Si bien el foco de contaminación proviene de la acumulación de escorias de calcinación y restos de mineral en los suelos, sería deseable aplicar un sistema de vigilancia que controle la dispersión de la contaminación en los diferentes medios. Puesto que el HgS presenta una solubilidad muy baja, la dispersión por medio de lixiviados y filtración a aguas subterráneas no supondrá un medio de exposición representativo.

La presencia de mercurio en el cerco, basándose en el estudio histórico del emplazamiento, está vinculada al depósito de mineral (bruto o molido), los remanentes de mercurio no volatilizado presentes en las cenizas de tostación de cinabrio y la inmisión de partículas en superficie.

4.5.1 Datos Existentes.

Estudios recientes en Almadanejos (P. Higuera et al. 2007) ofrecen algunos datos sobre el contenido de mercurio en suelo y atmósfera. Además se han analizado otros metales pesados (Pb, Cu y Zn), hallándose valores que no precisan de actuación de remediación. La caracterización se llevó a cabo mediante la medida de 52 muestras del horizonte A del suelo tomadas en el interior del cerco y en las inmediaciones del pueblo (Fig. 4.5.1 a.) También se tomaron muestras de gases atmosféricos a 1m del suelo.

El estudio determina que la contaminación de los suelos sigue un patrón regular, con una dispersión en dirección E-W, alcanzando los niveles de fondo locales (43 µg Hg/g) a 950m de los puntos de máxima contaminación. Las concentraciones encontradas varían de 4 a 15900 µg/g en puntos localizados dentro del propio cerco (estrella roja, figura 4.5.1a.), con un promedio de 1296 µg/g.

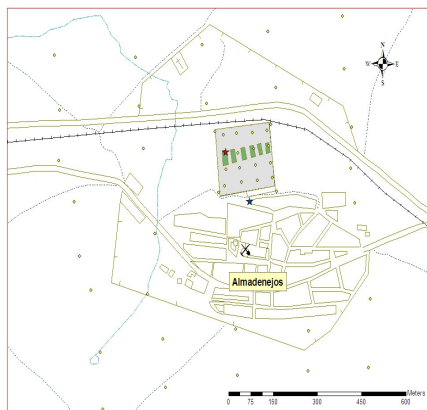
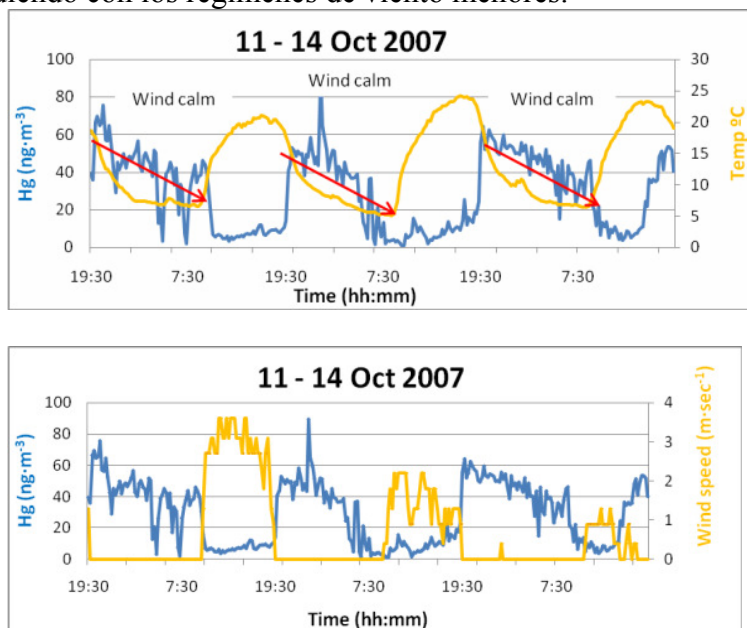


Fig. 4.5.1a. Muestreo Almadanejos. (P. Higuera et al. 2007)

En cuanto a la de inmisión de compuestos gaseosos de mercurio, se detectaron valores máximos en el interior del cerco del orden de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el área urbana de Almadenejos las concentraciones en aire de $0.1\text{-}0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por tanto, se hallan por encima de la recomendación de $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para exposiciones crónicas (WHO 2007).

Este estudio demuestra que los altos contenidos de mercurio en suelos y aire, no sólo implican a los terrenos pertenecientes al cerco, sino que también suponen una fuente de contaminación que implica al área urbana de Almadenejos. En consecuencia, las actuaciones para la recuperación del cerco, además de liberar los terrenos para el cambio de uso, reducirán la exposición a la que se ve sometida la población de Almadenejos.

Otro aspecto a destacar es la variación de las concentraciones de mercurio en aire en función de las condiciones climatológicas. El máximo índice de radiación solar en las horas centrales del día provoca el aumento de la temperatura en suelo y, por tanto la desorción y volatilización del mercurio. Sin embargo los picos de concentración de dan cuando las condiciones climática favorables (ausencia de viento, inversión térmica etc.) para la acumulación de gases densos. Como se muestra en los gráficos 4.5.1b (P-Higuera et al. 2007), los mayores valores se obtienen durante la madrugada, coincidiendo con los regímenes de viento menores.



Gráficos 4.5.1b. Concentración de Mercurio en Aire.

Por último, medidas realizadas sobre muestras de aguas pertenecientes a ríos de Almadén refleja un descenso importante, debido al mayor control de los vertidos, encontrándose valores inferiores a $1\mu\text{g/l}$ en el año 1993, todavía en plena explotación minera. Por tanto, no representa una afección significativo para dicho medio.

4.5.2 PROGRAMA DE MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN.

Para la evaluación de distribución espacial de la contaminación es precisa la elaboración de un esquema en el que se refleje la concentración de mercurio en los suelos. Este muestreo persigue diferentes objetivos en función de los cuales se seguirán los siguientes procedimientos:

-Muestreo de Operativo. Su función es representar gráficamente los niveles de contaminación con el fin de optimizar el proceso de descontaminación. Se deben reflejar las concentraciones en superficie mediante la división de la zona en cuadrículas, formando un mallado, adecuado para elaborar un mapa de contaminación. Las dimensiones de la cuadrícula abarca la totalidad del cerco, 185 m. Cada sección de esta cuadrícula tendrá 10 m de lado y en cada una de ellas se tomará una muestra compuesta, resultado de la homogenización de 5 muestras simples repartidas equidistantemente de las esquinas y otra en el centro. Estas dimensiones pueden variar en función de la disparidad de los datos obtenidos, pudiendo reducirse en caso de presentarse niveles muy heterogéneos. La cantidad de muestra será la requerida por el método analítico para la determinación de mercurio en suelos.

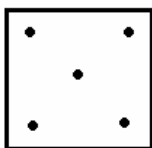


Fig. 4.5.2 a. Puntos muestreo por sección.

No obstante, el sistema de muestreo podrá modificarse en función de los resultados iniciales obtenidos. Si el muestreo preliminar se reflejase algún patrón de dispersión concreto, la caracterización se puede completar mediante muestras puntuales en los diferentes transectos.

Considerando las propiedades físico-químicas del contaminante y la tecnología de remediación a emplear, no será necesario tomar muestras en profundidad (mayores a 1m). Puesto que las especies químicas presentes son de baja solubilidad o bien tienen gran afinidad por la materia orgánica y su depósito ha sido superficial, es de esperar que la contaminación esté presente en los horizontes más superficiales. Por otro lado, como se explica en el apartado 5, la técnica de remediación empleada mediante volatilización in situ del contaminante, tiene un alcance limitado en lo que a profundidad se refiere. En cualquier caso, sí se tomarán muestras en profundidad como parte del muestreo de vigilancia.

Por último, si bien la zona exterior contigua a los muros será caracterizada mediante el muestreo de vigilancia, se realizará un mallado similar a lo largo del perímetro del cerco en caso de haber indicios de afección. Aunque la recuperación del cerco aplica a los terrenos intramuros, la volatilidad del mercurio puede hacer que las zonas exteriores supongan una fuente de vapores que afecte al interior de este. En todo caso, basándonos en las fuentes históricas, no parece que en la zona exterior pueda haber contaminación suficiente para darse dicha situación.

- **Muestreo Vigilancia.** La finalidad de este muestreo es el control de las posibles emisiones durante el proceso de descontaminación y la comprobación de las hipótesis en cuanto a dispersión de la contaminación. Para ello es necesario el análisis cuantitativo y cualitativo de muestras representativas del suelo. En este caso el método a seguir será mediante muestras puntuales en diferentes medios, aunque como en el apartado anterior, éste podrá modificarse en el caso de no obtener los resultados esperados. Pueden diferenciarse las siguientes tipos de muestras:

a. Muestras de Suelo.

-Se tomarán muestras puntuales en el perímetro exterior del cerco, con el fin de acotar la zona de afección. Se procederá del mismo modo que en el muestreo interior, tomando muestras compuestas en cada costado del cerco. Este número podrá variar en función de la homogeneidad de los resultados obtenidos. Se tendrá especial atención en el muro N del cerco ya que debido a la pendiente del terreno, es posible la acumulación de escorias de los hornos y mineral molido a causa de la escorrentía.

-Se tomarán muestras en profundidad, mediante sondeos en aquellas secciones donde se den los mayores valores de contaminación superficial, tanto dentro del cerco como en su perímetro. Su misión será confirmar el escaso alcance de la dispersión vertical de la contaminación. La profundidad vendrá determinada por el espesor de los horizontes A y B, procurando obtener muestras de las capas inferiores para poder confirmar la ausencia de contaminación por lixiviación/lavado del suelo. Puesto que puede haber acumulaciones de cenizas de calcinado o mineral que alteren las características naturales del suelo, se estudiará este aspecto para conseguir muestras de los horizontes profundos, adaptando la profundidad de los sondeos en cada caso.

b. Muestras de Aguas.

- En aquellos sondeos donde se encuentren aguas subterráneas, se tomarán muestras para determinar la contaminación de acuíferos. En caso de existir indicios de afección, se procederá a realizar un estudio hidrogeológico más detallado para estimar el alcance de la contaminación.

- También se recogerá al menos 1 muestra de aguas de escorrentía, que serán analizadas previa filtración.

c. Muestras de Atmosféricas.

La inhalación de vapores y partículas es la vía de exposición más significativa en el caso de la contaminación de suelos con mercurio. Como se ha visto, la contaminación presente en el cerco supone una fuente de exposición incluso al área urbana. Adquiere además especial importancia el control de este medio, ya que el sistema de remediación a emplear está basado en la volatilización del contaminante. Por tanto consideraremos la dispersión atmosférica como la principal ruta de exposición. Es aconsejable la monitorización a tiempo real durante la ejecución de los trabajos de remediación, tanto en el emplazamiento como en el área urbana. En todo caso se tomarán muestras atmosféricas en los siguientes casos:

- Muestreo Sistemático durante los trabajos de remediación, a fin de controlar las posibles emisiones accidentales durante el proceso.

- Muestreo Posterior a la ejecución de los trabajos para evaluar el grado de descontaminación alcanzado.

- Muestreo en Ambientes Interiores, en aquellos recintos cerrados durante la remediación y posterior rehabilitación. Se tendrá en cuenta este aspecto en el caso del edificio de empaque de azogue, ya que puede ser objeto de reconstrucción y posterior uso turístico.

A la hora de evaluar la acumulación de vapores, se tendrá en cuenta la dirección y velocidad de los vientos así como las condiciones climatológicas.

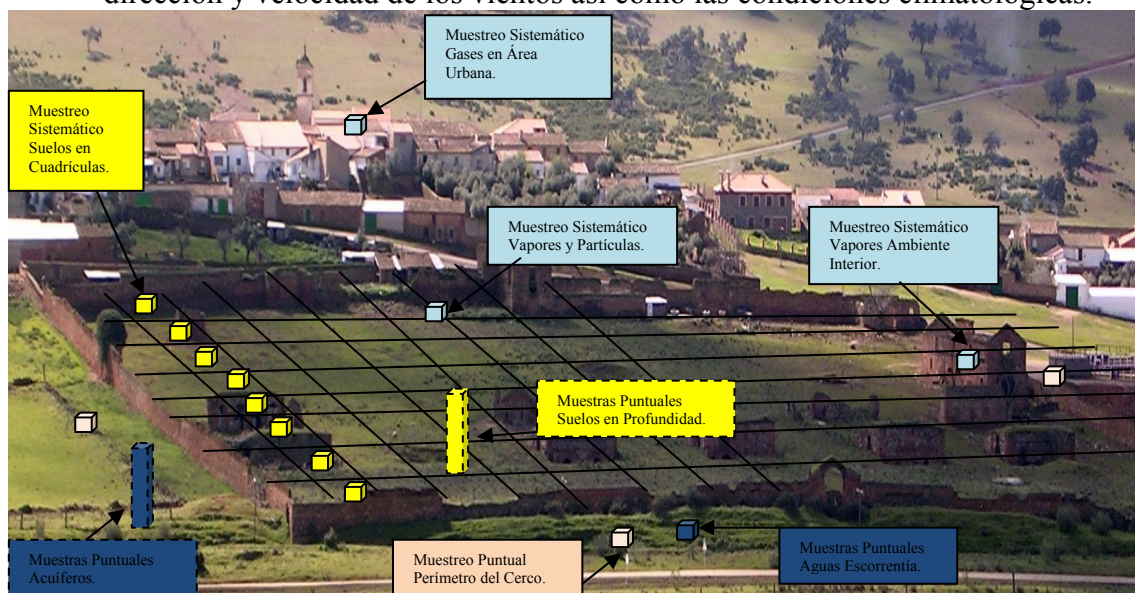


Figura 4.5.2a. Esquema resumen de programa muestreo y control puntos críticos.

4.5.3. Métodos Analíticos.

Respecto a la determinación de mercurio, existe normativa específica sobre los métodos de análisis en diferentes medios, así como los equipos a emplear. Es necesario seguir estas normativas para seguir la trazabilidad de los análisis, puesto que darán validez a los resultados obtenidos. Las principales son:

UNE-EN 1483:1998. Calidad del agua. Determinación del mercurio.

UNE-EN 12338:1999. Calidad del agua. Determinación del mercurio. Métodos tras enriquecimiento por amalgamación.

ISO 16772:2004. Calidad del suelo. Determinación de mercurio en extractos de suelo en agua regia por espectrometría atómica de vapor frío o espectrometría atómica de fluorescencia-vapor frío.

UNE-EN 13211:2001. Determinación de concentración de mercurio total.

4.6. ANÁLISIS DE RIESGOS

La valoración del riesgos en la zona de Almadén es sumamente compleja en la que se suman diferentes factores. Por un lado se trata de una zona con una geología característica, que aporta una fuente natural importante de mercurio, debido a la erosión y dispersión de su contenido mineral. Por otro lado, ha estado sometida a explotación minera y metalúrgica durante dos mil años, lo que constituye una fuente antropogénica

de mercurio añadida. En el presente análisis se valorará la aportación, en lo que a incorporación de contaminantes se refiere, derivada de la recuperación del cerco minero y del cambio de uso de sus terrenos. Para un estudio más detallado, sería necesario el empleo de modelos de dispersión de partícula y gases, así como investigación de hábitos de la población etc.

La importancia de la evaluación de riesgos en las tareas de remediación radica en dos aspectos:

- Calcular las concentraciones requeridas para el uso futuro del suelo. Puesto que la zona posee un valor de fondo natural alto, los objetivos de descontaminación deberán marcarse en función del riesgo implícito añadido, siendo inviable una restauración completa de la zona.
- Evitar la acumulación de riesgos. Este aspecto está enfocado fundamentalmente a la población de la región, que ya se ve expuesta al contaminante mediante esa concentración de fondo. Las actividades de recuperación histórica y uso futuro del suelo, podría dar lugar a la acumulación de exposiciones que den lugar a un riesgo inaceptable.

4.6.1 Modelo conceptual

Con el fin de poder llevar a cabo el análisis de riesgos y definir los objetivos en las tareas de remoción de contaminantes, es necesario establecer un modelo conceptual de las situaciones futuras. Se establecen dos situaciones futuras, posteriores a los trabajos de remediación, una primera etapa transitoria en la que se llevarán a cabo los trabajos recuperación y restauración de las construcciones históricas, así como la adecuación de las instalaciones para su explotación turística. En la segunda fase, se plantea el desarrollo de la actividad como centro de visitantes. Las condiciones implican diferencias notables en cuanto al estudio de la exposición por la diferencia en la duración de ésta, las rutas de exposición implicadas, el número de individuos expuestos etc.

En cuanto a los trabajos de remediación propiamente dichos, éstos quedan excluidos del modelo conceptual, ya que durante su ejecución los trabajadores usarán los debidos equipos de protección individual y se diseñará un procedimiento de operación que asegure la contención de la contaminación. Con el fin de evitar riesgos a la población y el medioambiente, además de dichas medidas de contención, se llevará a cabo un control de las posibles emisiones implícitas, monitorizando la zona durante el desarrollo de los trabajos mediante muestreos de gases (vapores y partículas), y aguas superficiales y/o subterráneas.

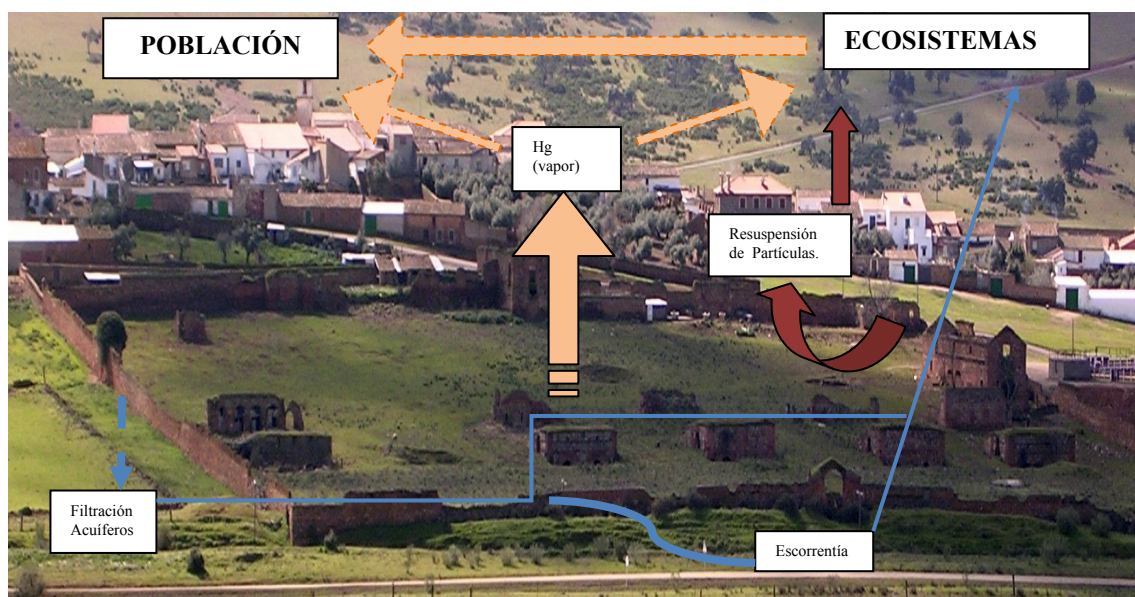
Como se comentó al inicio del estudio, queda fuera de los objetivos del presente apartado las implicaciones ambientales, centrándose en el análisis de riesgos para población. En principio este ámbito quedaría cubierto por otros trabajos llevados a cabo en la zona, aunque se tendrá en cuenta a la hora de estimar la incorporación de “fondo” que recibe la población. Hay que destacar que la zona de estudio pertenece a una anomalía geológica con altos contenidos en minerales de mercurio, lo que establece unos valores altos de concentración “natural” en los suelos, aguas y atmósfera. No obstante los resultados de estudios ambientales en la zona, ofrecen datos a este respecto, como son:

- Medidas en Aguas de Ríos Valdezogues y Arroyo Azogado: presentan una reducción drástica en su concentración de mercurio, pasando de 114µg/l en 1988 a 1µg/l en 1993 (Ferrara et al. 1998).

- Medida Atmosféricas: se midieron en las proximidades de Almadén, obteniendo valores de $0.1\text{-}5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ferrara et al. 1998). Aunque son ciertamente superiores a los niveles de referencia, hoy en día el cese de las actividades mineras y metalúrgicas, ha supuesto la reducción de la mayor parte de las emisiones.
- Medidas Alimentos: investigaciones enmarcadas dentro del proyecto RETAMA, han concluido que la producción de diferentes cultivos en la región (berenjena, veza y cantueso) es apta para el consumo (M.J. SIERRA, 2009). Además se concluye que, aún siendo suelos con altos contenidos en Hg, la fracción biodisponible es pequeña (0.3%), el potencial de volatilización a temperatura ambiente es bajo y menos del 0.2% del mercurio presente está en forma de metilmercurio. Un aspecto destacable es que la baja concentración de mercurio en plantas, se debe a su retención radicular, por lo que la parte aérea, presenta menores concentraciones de mercurio. En el caso de ciertos alimentos silvestres, como la esparraguera, en que la parte comestible no coincide con la parte aérea de la planta, pueden no ser aptas para consumo. En este caso, habrá que estudiar los hábitos de consumo, para estimar la incorporación de contaminante por esta ruta de exposición.

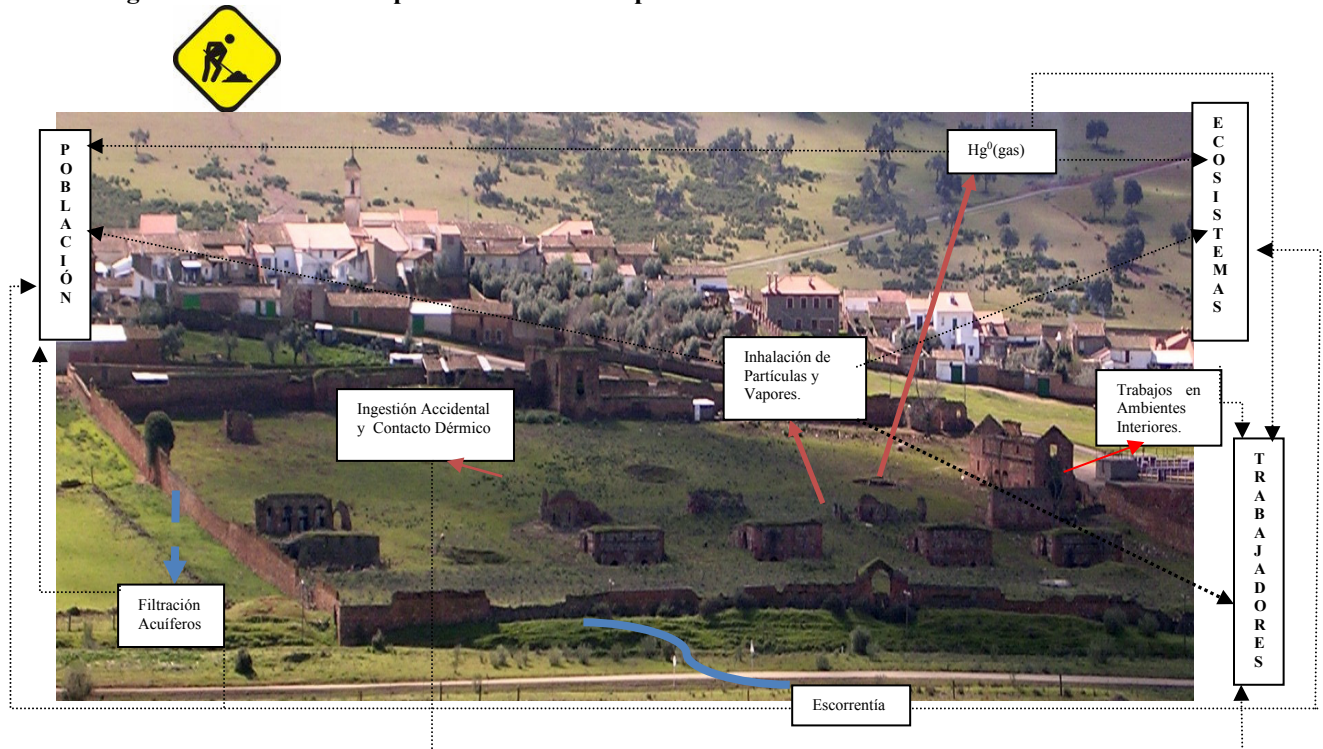
Teniendo en cuenta las consideraciones citadas, los modelos conceptuales en los se basará el análisis de riesgos preliminar son:

Figura 4.6.1a. Modelo conceptual Estado Actual.



En la situación actual como se ha visto en la caracterización (apartado 4.5.1.), la principal causa de exposición es la generación de vapores y aerosoles procedentes del cerco. La proximidad de la población hace que el área urbana se detecte valores cercanos a las recomendaciones de la OMS. Puesto que en la actualidad el cerco está cerrado al público, otras vías de exposición como la ingestión accidental, contacto dérmico etc. no son representativas. También se ven afectados los terrenos cercanos por el depósito de partículas y productos de inmisión. Respecto a la afección de los recursos hídricos, no existen indicios de tener un carácter relevante.

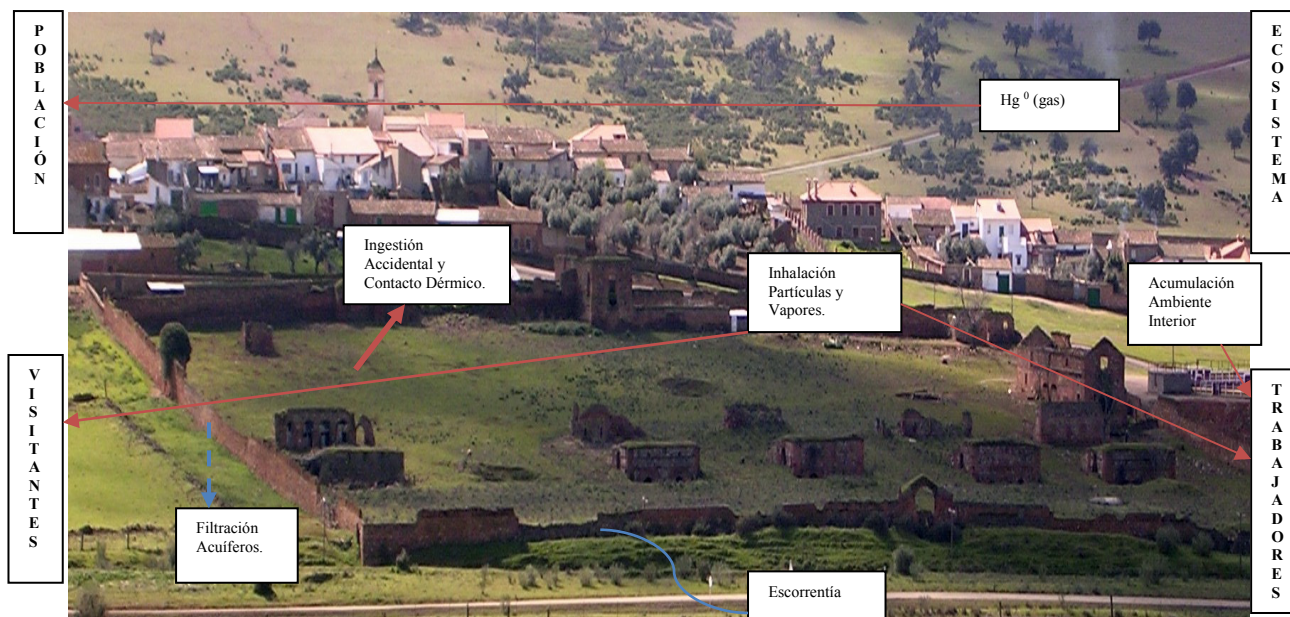
Fig. 4.6.1b. Modelo conceptual durante la recuperación de infraestructuras.



Según el modelo conceptual descrito para las obras de recuperación y adecuación de las instalaciones, obtenemos un resumen gráfico de las posibles fuentes de emisión, las rutas de exposición y los receptores implicados. Aunque la duración de la exposición va a ser reducida, los trabajos asociados a la restauración implican mayor contacto con suelos y ambientes contaminados, por lo que puede haber riesgo de episodios de exposiciones agudas si los niveles de descontaminación no son adecuados. Más adelante se detallará el análisis de la exposición, teniendo en cuenta el receptor, vía y ruta de exposición. A priori, la situación más comprometida puede darse a causa de la acumulación de vapores de mercurio en ambientes cerrados, aumentando su concentración. Esta situación puede prolongarse a la fase de explotación en el caso de que sean conservados los edificios del emplazamiento, como el edificio de Empaque de Azogue, en el cual pueden acumularse vapores provenientes de la contaminación residual del suelo y edificio. Hay que tener en cuenta la dificultad de aislar los edificios de los gases y especialmente cuando no son de nueva construcción.

En cuanto a las filtraciones de aguas, como se comentó en el capítulo 4.4.2 la estabilidad química del cinabrio (HgS) y su baja solubilidad hacen que los fenómenos de lixiviación sean muy reducidos, suponiendo una ruta de exposición poco representativa.

Fig. 4.6.1c. Modelo conceptual uso turístico (“Centro Arqueominero”).



4.6.2. Evaluación de la Exposición

Una vez definidas las posibles rutas de exposición en los escenarios futuros de uso del suelo, ha de evaluarse la exposición del contaminante según los posibles receptores. Para ello se definirán diferentes “Receptores Tipo (RT)”, representativos de cada condición posible en el escenario propuesto. La selección de cada RT se llevará a cabo en función de sus parámetros biométricos, actividad, duración exposición etc. Esto permite aproximar el tiempo y cuantía de la exposición y por tanto, el riesgo asociado a cada RT. Se tendrá especial atención a la hora de cuantificar la exposición, el caso de un RT que, independientemente de la función que represente en el modelo conceptual, también resida dentro del distrito minero de Almadén, especialmente en Almadanejos. De este modo conseguiremos incluir en el cálculo del riesgo la exposición ambiental o do (fondo geológico) y antropogénica derivada de la actividad minera histórica. En este caso hablaremos de Receptor Tipo Residente (RTR).

Para calcular los niveles de contaminación a alcanzar en los suelos y poder evaluar el riesgo asociado tanto en la situación de partida como durante la remediación y posterior cambio de uso, se establecerá un Receptor Tipo Crítico (RTC). Este RTC se definirá considerando el receptor más restrictivo es decir, aquél que ya sea por la duración de la exposición, la vía de exposición, características biométricas etc. reciba la mayor dosis.

De este modo se hará un inventario de receptores críticos para cada situación, los más representativos son:

	SITUACIÓN	DURACIÓN EXPOSICIÓN	VÍA EXPOSICIÓN	OBSERVACIONES.
Habitante Población (Adulto)	-Actual. -Recuperación. -Turística.	- Día completo	- Inhalación Partículas y Vapores.	-Posible trabajador y/visitante.
Habitante Población (Niño)	-Actual. -Recuperación. -Turística.	- Día completo	- Inhalación Partículas y Vapores.	-Posible visitante.
Trabajador Recuperación	-Recuperación.	-Jornada Laboral 40 h/semana.	- Inhalación Partículas y Vapores. - Ingestión Accidental, Contacto Dérmico.	-Posible residente.
Trabajador Centro Arqueominero.	-Turística.	-Jornada Laboral 40 h/semana.	- Inhalación Partículas y Vapores. Acumulación en ambientes interiores.	-Posible residente.
Visitante Centro (Adulto)	-Turística.	Pocas horas.	- Inhalación Partículas y Vapores. Acumulación en ambientes interiores.	-Posible residente
Visitante Centro (Niño)	-Turística.	Pocas horas.	- Inhalación Partículas y Vapores. Acumulación en ambientes interiores.	-Posible residente

Una vez identificados los principales RTC, se cuantificará la dosis recibida aplicando las concentraciones de referencia para cada vía de exposición implicada en las diferentes situaciones. Los objetivos de descontaminación están planteados para conseguir concentraciones suficientemente bajas como para que solo puedan darse riesgos por exposiciones crónicas, para lo cual se aplicarán las concentraciones de referencia para este tipo de exposición. De igual manera habrá que aplicar las diferentes concentraciones para cada medio y las concentraciones de referencia a cada una de las vías de exposición. En cuanto a la cuantificación de la exposición, hay que diferenciar además de la duración total, los diferentes tiempos asociados a cada situación puesto que se pueden dar lugar vías y concentraciones diferentes.

En definitiva, a falta de datos de campo para llevar a cabo un análisis cuantitativo de la exposición, se pueden identificar cualitativamente algunos puntos críticos en cuanto a la exposición. El principal medio de exposición será la atmósfera, mediante la dispersión de los vapores y partículas desprendidos de los suelos afectados. El receptor tipo que tiene mayor riesgo de padecer efectos crónicos por exposición al mercurio es el Trabajador del Centro de Visitantes, perteneciente a un escenario futuro

de uso del suelo. Éste puede estar expuesto a concentraciones más elevadas en ambientes interiores mediante la vía más restrictiva, la inhalación. La forma química y el estado del contaminante en este supuesto, unido a los largos periodos de exposición, hacen que sea el receptor más comprometido en este aspecto. El resto de los receptores tipo, dadas sus situaciones particulares, tendrán menor riesgo asociado. De este modo se adaptarán las técnicas de remediación para lograr minimizar los riesgos para el caso más restrictivo antes citado y, en consecuencia para el resto de la población.

5. PROYECTO REMEDIACIÓN

Tras el estudio de las condiciones del emplazamiento, las características del contaminante y la distribución de la contaminación, la ***Desorción Térmica y Volatilización In Situ***, representa una alternativa de remediación viable para la recuperación de los terrenos. Shell International Research, Inc. dispone de algunas iniciativas de reducción in-situ del contenido de mercurio en suelos mediante calentamiento, aunque no existen descripciones detalladas del procedimiento. Debido a las condiciones singulares del emplazamiento y las propiedades características del mercurio, es necesario modificar las tecnologías de remediación existentes, para satisfacer los objetivos de remediación.

5.1. ALTERNATIVAS DE REMEDIACIÓN. JUSTIFICACIÓN.

Existen diferentes técnicas aplicables para la remediación de suelos contaminados con mercurio. Su elección depende del caso a tratar, la extensión, distribución de la contaminación, uso futuro, objetivos de remoción etc. En el distrito minero de Almadén se han llevado a cabo diversas rehabilitaciones de suelos e infraestructuras de la industria minera que han supuesto grandes inversiones económicas y logísticas. Este es el caso de la creación del Parque Minero de Almadén, que abarca gran parte de los terrenos e instalaciones de los antiguos pozos de extracción, hornos, escombreras etc. Por otro lado se han estudiado las implicaciones del uso agrícola de los terrenos próximos a la propia mina.

En el caso de la recuperación del cerco minero, existen diferentes condicionantes que limitan las posibilidades de aplicación de algunas técnicas de remediación. La elección de la ***Desorción Térmica y Volatilización In situ*** está motivada por:

- Características de la contaminación. Los procesos que han tenido lugar históricamente en el emplazamiento se han centrado en la molienda y calcinación de mineral y envasado de mercurio metálico. Por tanto, las fuentes de contaminación vienen dada por depósitos de cenizas de calcinación, polvo de mineral e inmisión de gases de los hornos. Todas ellas han permanecido, gracias a su escasa movilidad, en la superficie del terreno.
- Características físico-químicas del contaminante. Como se ha explicado anteriormente, el mercurio se evapora con cierta facilidad a temperatura ambiente. Además su afinidad por la materia orgánica y la escasa solubilidad de la mayor parte de los compuestos inorgánicos de mercurio, hace que este se presente en los horizontes superficiales del suelo.
- Aspectos socioeconómicos. Puesto que el uso posterior precisa la conservación y restauración de las instalaciones, la aplicación de técnicas de desorción ex-situ implicarían el movimiento de tierras, suponiendo una dificultad añadida en la restauración. Por otra parte, existen iniciativas de volatilización mediante *solarización* que consisten en crear celdas mediante textiles oscuros, para elevar la temperatura del suelo aprovechando la radiación solar. Si bien supone un ahorro energético importante, esta técnica puede no lograr la suficiente remoción del contaminante, alarga la duración del proceso y está sujeta a las condiciones climatológicas.

La desorción térmica/volatilización in-situ resuelve la mayor parte de estas cuestiones, consiguiendo buenos rendimientos de descontaminación, tiempos de

tratamiento reducidos y una buena aplicabilidad en campo. Ensayos existentes en la aplicación de la desorción térmica para la remoción de mercurio ofrecen información sobre las condiciones de operación a aplicar en campo. En la figura 5.1a (Mendoza et al. 2005) se representa un ensayo llevado a cabo mediante el calentamiento de muestras procedentes del Valle de Azogue (Almería), las cuales fueron sometidas a temperaturas de 200°C. Se observa una fuerte volatilización en períodos de tiempo cortos.

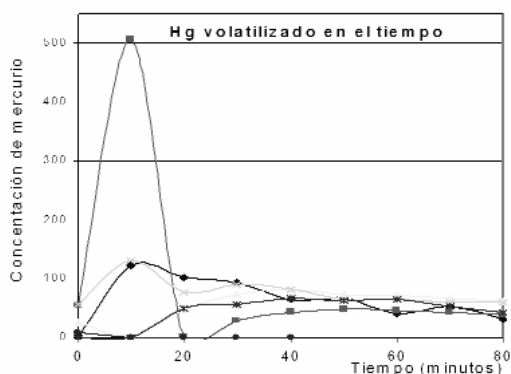


Fig. 5.1a. Volatilización de mercurio (Mendoza et al. 2005)

Otros estudios muestran, trabajando con temperaturas más bajas y tiempos de residencia más largos (180°C y 48h), obteniendo la desorción de los diferentes compuestos de mercurio. En este sentido, como ya se vio en las características del mercurio (Figura 4.4.2b.), las temperaturas de desorción del mercurio varían de unas especies químicas a otras. Los óxidos y cloruros de mercurio, se encuentran como productos de inmisión de los gases generados durante la calcinación de mineral o bien presentes en las cenizas, requieren de temperaturas de desorción inferiores a 250°C. Aunque su presencia en el emplazamiento no es muy significativa, los cloruros de mercurio tienen mayor solubilidad y por tanto movilidad, por lo que es una forma química crítica a la hora de reducir la exposición. En cuanto a los sulfuros, la especie química predominante, si bien requieren temperaturas superiores para su desorción, su estabilidad química y baja solubilidad hace que no supongan un grave, problema en términos de exposición. Por último el mercurio elemental, que puede estar presente por vertidos durante su destilación o envasado, es recuperado en su práctica totalidad. Señalar que es otro de las formas químicas críticas, a causa de la elevada toxicidad por inhalación de los vapores. En la figura 5.1b. se representan los diferentes porcentajes de recuperación de mercurio en función de la especie química.

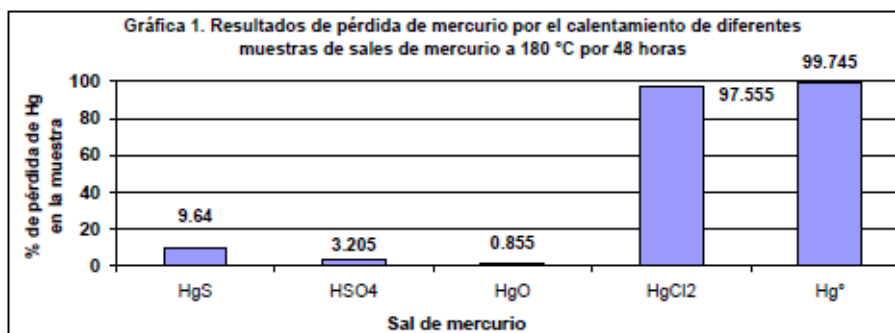
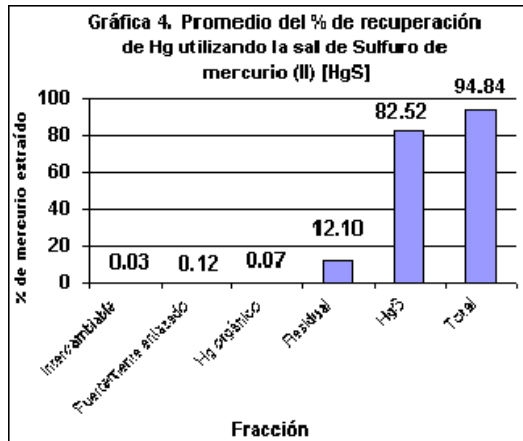
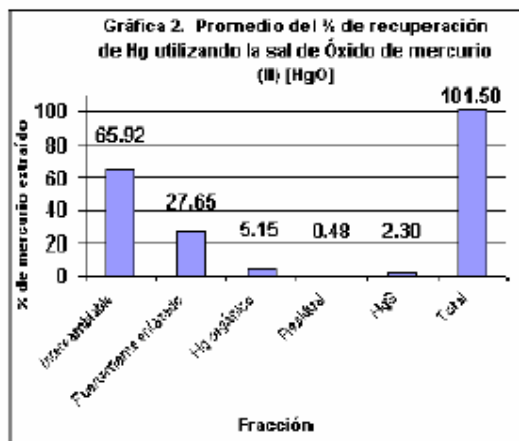


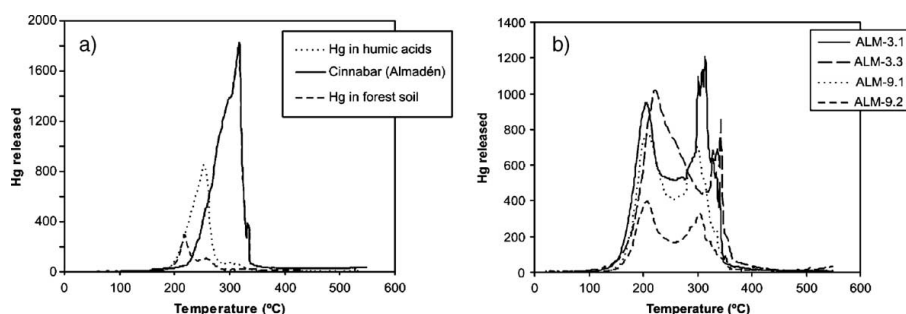
Figura 5.1b. Pérdida de Hg en diversas especies de mercurio.

El mercurio se halla presente en el suelo, asociado a la materia en mayor o menor media, variando su disponibilidad en función de su capacidad de intercambio. En las figuras 5.1c se expresa la recuperación de mercurio dependiendo de la especie química y su estado dentro de la matriz del suelo.



Figuras 5.1c. Porcentaje de Hg Extraído para diferentes compuestos.

En referencia al mercurio asociado al los ácidos húmicos presentes en los suelos, algunos ensayos llevados a cabo con muestras del cerco de Almadenejos (5000ppm Hg), reflejan una fuerte liberación del mercurio en temperaturas entorno a los 250°C (P.Higueras et al. 2003).



Figuras 5.1d. Liberación de mercurio en diferentes muestras y formas. (P. Higueras et al. 2003)

En definitiva, la aplicación de la desorción térmica para la recuperación de mercurio en suelos es ciertamente efectiva, pudiendo alcanzar las concentraciones requeridas para el cambio de uso del suelo y para eliminar el riesgo al que se ve sometido el área urbana.

Con el fin de simplificar el proceso, reducir costes y evitar el movimiento de tierras, se aplicará una fuente de calor externa sobre la superficie del suelo. Para se produzca la desorción y volatilización del mercurio, este calor ha de ser transmitido a las capas más profundas del terreno (Horizontes A y B, espesor aproximado 1m.). La transmisión del calor hacia el interior de suelo, viene determinada por las propiedades térmicas del suelo como son la difusividad térmica λ , conductividad térmica CT y capacidad volumétrica de calor CVC (Figura 5.1e); y por otras propiedades edafológicas como la humedad, porosidad y compactación del terreno.



Figura 5.1e. Parámetros de interés en el estudio de las propiedades térmicas del suelo.

	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (J/°C/cm/seg)	CALOR ESPECÍFICO (J/gr/°C)	CAPACIDAD CALÓRICA (J/cm³/°C)	DIFUSIVIDAD TÉRMICA (cm²/seg)
ARENA	0,003	0,71	1,26	0,0023
ARCILLA	0,0025	0,71	1,26	0,002
M.O.	0,00058	1,93	1,47	0,0004
AGUA	0,0059	4,19	4,19	0,0014
AIRE	0,00025	1,0	0,0012	0,21
CUARZO	0,084	0,71	1,89	0,044

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (J/°C/cm/seg)	CALOR ESPECÍFICO (J/gr/°C)	CAPACIDAD CALÓRICA (J/cm³/°C)	DIFUSIVIDAD TÉRMICA (cm²/seg)
Suelo arenoso húmedo	0,017	1,26	1,68	0,01
Suelo arenoso seco	0,0017	0,63	0,84	0,002
Humus	0,0126	1,84	2,39	0,005
Nieve compacta	0,0029	2,14	0,92	0,003
Suelo turboso	0,00063	1,97	0,59	0,001

Tabla 5.1d. Propiedades Térmicas de Suelos.

Para calcular las temperaturas en superficie y tiempos de residencia entre otros parámetros, puede ser útil el uso de modelos matemáticos existentes que simulan la dispersión del calor en profundidad en función de las características de los suelos (humedad, composición, compactación etc.). La mayor parte de los estudios al respecto se refieren a la radiación solar, pero existen modelos matemáticos diseñados para trabajar con temperaturas más elevadas y exposiciones no cíclicas, como es el caso de los incendios forestales (J. Duranyl et al. 2009). Estos modelos pueden ser de gran utilidad para conocer las temperaturas a aplicar en superficie que den lugar a procesos de volatilización y desorción en las profundidades contaminadas con mercurio.

Como se explicará a continuación, la aplicación de una *Celda de Volatilización* permite además su adaptación al terreno sin necesidad de movilización de tierras y respetando las construcciones existentes.

5.2. ASPECTOS TÉCNICOS.

El sistema de la *Celda de Volatilización* consiste en la eliminación del contaminante mediante la generación artificial de condiciones propicias para que se den los fenómenos de desorción en los compuestos de mercurio presentes en el suelo, su extracción mediante volatilización y posterior recuperación.

El método consiste en uno recinto de pequeñas dimensiones, provisto de un sistema de calentamiento de suelos y un sistema de extracción de gases. La tasa de volatilización del mercurio presente en el suelo aumenta con la temperatura, los vapores son retenidos en el recinto de confinamiento y son impulsados hacia un sistema de depuración de gases. Además la extracción de gases del recinto, debidamente aislado, genera una depresión en el interior que evita las posibles fugas de gases al mismo tiempo que favorece el paso de los vapores retenidos en el suelo hacia la superficie. Previo al tratamiento, se necesitará limpiar eliminar la escasa vegetación y restos orgánicos presentes en el suelo, para evitar riesgos al someter la superficie a temperaturas elevadas.

Los elementos de la *Celda de Volatilización* son:

1. Recinto de Confinamiento.

Las dimensiones de recinto se ajustarán a las condiciones del emplazamiento, en el cual existen construcciones que se deben conservar. Estableciendo un sistema modular que pueda ser desplazado dentro del recinto se consigue la aplicación en zonas con acceso reducido, al mismo tiempo que permite ajustar los tiempos de tratamiento en función de los niveles de contaminación de cada zona del cerco. En este sentido un recinto de planta cuadrado de 10m de lado, puede adaptarse a los espacios entre los hornos y el cerco, al mismo tiempo que coincide con el cuadrículado de la caracterización. La altura será la suficiente para albergar los elementos para el calentamiento de suelo, a fin de no suponer grandes volúmenes para la extracción de gases.

Debe ser ligero y de fácil montaje, para facilitar el desplazamiento por la superficie del emplazamiento y fabricado con materiales que soporten temperaturas elevadas. A fin de retener los gases emitidos deben ser hermético y adaptarse lo máximo posible a la superficie del suelo. Mediante la extracción del aire interior se genera una depresión que favorece el movimiento de los vapores emitidos por los suelos hacia la celda. Esto, unido a los fenómenos de evapotranspiración por calentamiento del suelo, provocará un cierto arrastre del contaminante hacia la superficie. No obstante, la aplicación de esta técnica es superficial y los procesos antes descritos están sujetos a las características del suelo, sobre todo su permeabilidad.

En su interior estará alojados los elementos para el calentamiento del suelo y las toberas de extracción de gases.

2. Elementos Calentadores.

Actualmente están disponibles diferentes patentes para el calentamiento de suelo a baja-media temperatura. Entre otras, algunas universidades han patentado un sistema de esterilización de suelo mediante calentamiento por microondas o radiofrecuencias. También existen propuestas de calentamiento de suelo para la volatilización de mercurio empleando energía solar de concentración. La distribución en superficie de la contaminación y la escasa implicación del uso futuro en cuanto a movimiento de tierra, hacen que sea necesaria la remoción de la contaminación con un carácter superficial. Por ello puede ser suficientes medios de calentamiento como las lámparas de infrarrojos, de bajo coste, moderado consumo energético, aplicables en campo y que pueden alcanzar temperaturas entre los 400-1200°C para lámparas de 2000-7500w. Experiencias en el uso de estas lámparas colocadas a 18m, han registrado potencias caloríficas de 400w/m^2 , situando lámparas a distancias menores puede multiplicarse la cantidad de calor suministrada. Como se ha visto, el

calentamiento del suelo decrece con la profundidad de este, obteniendo menores rendimientos, aunque como se ha visto la dispersión vertical del contaminante es limitada y la probabilidad de exposición disminuye a medida que aumenta la profundidad a la que se encuentre este.



Figura 5.2a. Diferentes modelos de lámparas portátiles de IR.

3. Sistema de Extracción.

Este sistema es el encargado de realizar las funciones de extracción de gases y de mantener la depresión en el recinto, para evitar fugas y favorecer la volatilización. El aire extraído pasa por el sistema de depuración antes de ser emitidos a la atmósfera. Tanto los motores como los conductos empleados deben ser capaces de mantener un caudal que permita la renovación del volumen de aire interior. Como norma general, se considera adecuada para la contención de contaminantes en recintos cerrados una tasa de renovación de 3 volúmenes por minuto, es decir, para un recinto de 100m^2 y 1m de altura, se necesitaría caudales de extracción del orden $300\text{m}^3/\text{min}$. Existen motores de ventilación en el mercado, con potencias de trabajo de 3000w, cuyo caudales nominales están en torno a $60\text{-}30\text{m}^3/\text{min}$. Asimismo ha de ser de fácil desmontaje, para facilitar el movimiento de la celda por los terrenos a tratar.

4. Sistema de depuración de Gases.

Los métodos de depuración de gases contaminados con mercurio se basan en la condensación de los vapores catalizada (por ejemplo tetrasulfuro sódico) con compuestos químicos y posterior paso por filtros de carbón activo específicamente diseñados para la retención de mercurio. La condensación del mercurio permite su gestión como residuo tóxico o su reciclado.

Para el control del correcto funcionamiento y adecuada eficiencia de retención, se tomarán muestras de los gases de emisión.

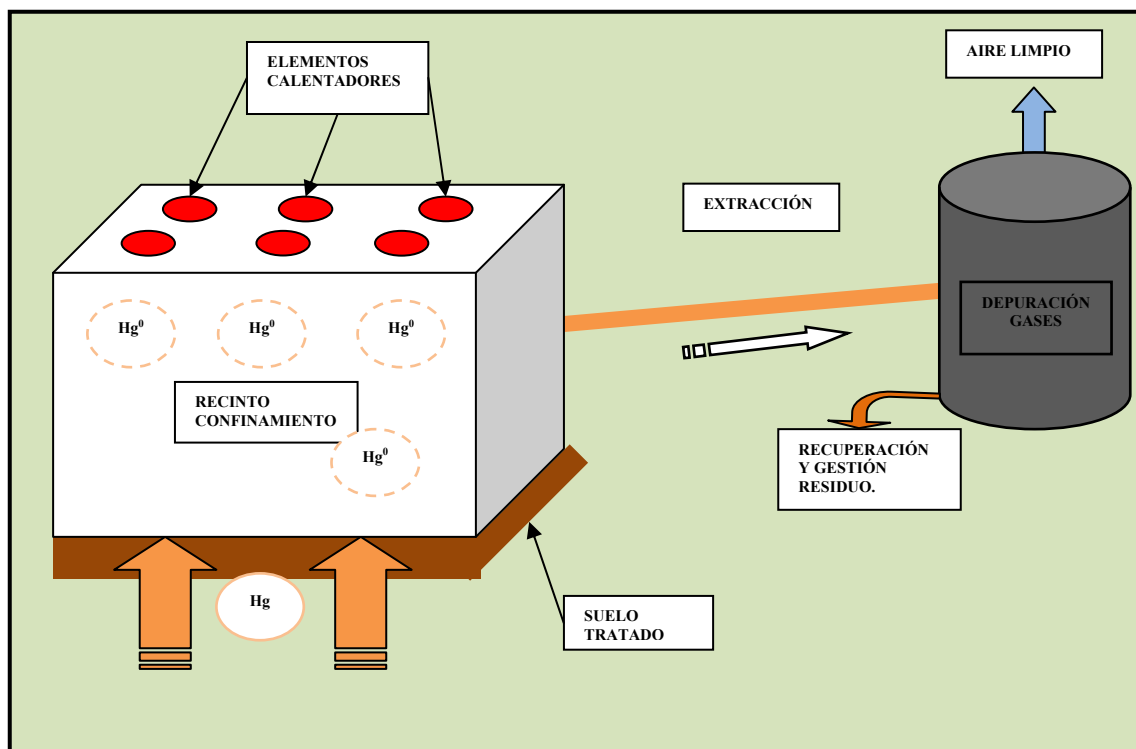


Figura 5.2b. Esquema de funcionamiento de Celda de Volatilización.

El procedimiento a seguir consiste en desplazar uno o varios recintos de este tipo sobre las zonas contaminadas, permaneciendo en cada una durante el tiempo que requiera la concentración de mercurio de la fracción de suelo tratada. Basándose en los datos de desorción y volatilización expuestos anteriormente, y a falta de ensayos en campo y datos de permeabilidad, distribución en profundidad del contaminante etc., se estima que el tiempo de residencia puede estar entorno a 24-48h. En ese tiempo se puede volatilizar entorno al 90% del mercurio disponible en las capas superficiales. En el caso de especies químicas como el HgS (cinabrio), el rendimiento será menor, pero su estabilidad química le hace menos disponible y móvil, suponiendo una fuente de contaminación menor.

El personal implicado en las tareas de descontaminación tendrá que adoptar las medidas oportunas en cuanto a prevención de riesgos. En el interior de los recintos puede haber concentraciones muy elevadas de contaminación, así como en el emplazamiento. Fundamentalmente se evitará la exposición a los vapores de mercurio mediante uso de máscaras con filtros específicos. En el Anexo II se explican las precauciones en el trabajo con mercurio, EPI's etc.

Como se ha visto es una aplicación con carácter superficial de técnicas de volatilización y desorción. Según el funcionamiento en campo, que deberá ser contrastado mediante ensayos in-situ podrán modificarse algunos aspectos, fundamentalmente los relacionados con un calentamiento más profundo del suelo. Por otra parte su carácter modular permite la adaptación del sistema a la morfología del emplazamiento y a los niveles de contaminación que presenten las diferentes secciones.

Finalmente, según los resultados obtenidos en cuanto a la reducción de la contaminación, habrá que estudiar el caso de los recintos cerrados existentes en el cerco. Si pretenden ser conservados como parte del centro turístico, puede ser necesario realizar alguna técnica complementaria de impermeabilización, a fin de evitar la acumulación de vapores de mercurio en ambientes interiores.

5.3. ASPECTOS ECONÓMICOS.

Para realizar una estimación del presupuesto de ejecución de las tareas de remediación, es necesario tener un estudio detallado de los niveles de contaminación, ya que serán estos los que marque la duración del tratamiento cada zona. Por otro lado, puede ser necesaria la aplicación de técnicas complementarias más costosas. En general este proceso de descontaminación tiene una serie de ventajas en cuanto a los costes se refiere, como son:

- No precisan movimiento de tierras. Las tecnologías de desorción se aplican de manera ex-situ, siendo necesario la excavación del terreno, su traslado a la planta de tratamiento.

- No requiere de técnicas complementarias. Además del movimiento de tierras, tampoco serán necesarias operaciones complementarias que requieran personal y tecnología especializada como sondeos, extracción de aguas etc.

- Reducida mano de obra. Una vez construida, la celda de volatilización solo necesita ser colocada en los diferentes puntos del emplazamiento, para lo cual no se requiere personal cualificado, abaratando por tanto los costes de ejecución.

- Moderado consumo energético. Dependiendo del sistema de calentamiento a emplear, el consumo energético representará un coste añadido en mayor o menor medida. En el caso del uso de lámparas de infrarrojos, son de bajo coste y no precisan grandes recursos energéticos. A modo de ejemplo, para obtener temperaturas superficiales de 600°C en 1m² aproximadamente, basta con una lámpara de 2000w.

- Tiempos de tratamiento reducido. El hecho de ser aplicada in-situ, reduce mucho el tiempo necesario para la remediación, a pesar de que los tiempos de residencia del suelo en la celda de volatilización sean algo mayores que en otros sistemas. Si se compara con las propuestas de uso de energía solar, las limitaciones de ésta en cuanto a tiempo de tratamiento diario y temperaturas alcanzadas, hacen que se prolonguen en el tiempo. Como se ha visto, la situación socioeconómica de la comarca requiere de nuevas salidas a los terrenos ocupados por la minería, así como la recuperación de puestos de trabajo. Este aspecto ha de ser considerado a la hora de valorar el coste de ejecución.

6. CONCLUSIONES.

El presente lleva a cabo un estudio preliminar a cerca de la situación actual del emplazamiento para llevar a cabo una solución viable, dadas las condiciones singulares del emplazamiento. Los métodos de remediación convencionales no son capaces de satisfacer el cumplimiento de los objetivos de descontaminación y mantener al mismo tiempo las infraestructuras comprometidas por su valor histórico. El conocimiento de las propiedades del contaminante, las condiciones del suelo y las posibles rutas de exposición, permite ajustar las actuaciones de remediación para reducir el riesgo de la población expuesta. Por otro lado, el cambio de uso del suelo aporta el condicionante de la conservación del patrimonio por un lado, y por otro permite que los objetivos de descontaminación sean lo suficientemente asumibles mediante la tecnología propuesta.

En la evaluación preliminar del análisis de riesgos se muestra que los niveles de contaminación en el interior del cerco son notablemente altos si bien, dadas las características del contaminante y su distribución, representa un riesgo para población limitado. Para poder adecuar las instalaciones a su uso futuro como centro de visitantes, deben reducirse los niveles de contaminación del suelo y, por tanto, su emisión de vapores asociada.

Para la consecución de los objetivos de descontaminación la tecnología de remediación propuesta cumple con los condicionantes propios del emplazamiento a la vez que permite la reducción de la contaminación en tiempo y coste razonable. Constituye una alternativa a considerar como remediación del Cerco Minero de Almadenejos, al posibilitar el uso futuro como centro turístico.

Si bien las técnicas empleadas pueden reducir notablemente los niveles de contaminación, la remoción del contaminante en profundidad puede no ser tan eficaz. Se trata de una remediación basada no solo en la descontaminación si no también en la reducción de la exposición, considerando las condiciones de uso que implican la actividad futura a la que están destinados los terrenos. Una vez finalizadas las tareas de recuperación, se recomienda notificar cualquier modificación o cambio de uso, fundamentalmente aquellos que impliquen movimiento en profundidad del terrenos, con el fin de evaluar las nuevas condiciones de exposición.

ANEXO I.

DOCUMENTACION DE REFERENCIA. FUENTES INFORMACIÓN.

Documentación consultada para la realización del presente estudio:

- Los mineros del Azogue, A.M Hernández 2008.
 - Historia de las Minas de Almadén, A. Matilla Tascón.
 - Revista Infoenviro nº 34. Fitorremediación suelos contaminados con mercurio (Millán et al. 2008)
 - Alternativas de uso agrícola para suelos con altos contenidos de mercurio. M.J. Sierra Herraiz 2009.
 - Influencia de adición de fertilizantes y enmendantes orgánicos en suelos contaminados de mercurio. S. Carrasco, R. Millán 2008.
 - Resúmenes del 10th International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements (10-ICOBTE). Celebrado en Chihuahua (Méjico) del 13 al 18 de julio de 2009.
 - Dynamic surface interface Exchange of Hg. Bash et al.2006.
 - A note on elevated total gaseous mercury concentrations downwind from an agriculture field during tilling. Bash et al. 2007
 - Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface. Gillis et al. 2007.
 - Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region, Slovenia. Kotnik et al. 2005.
 - Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation. Xiaoxi Song, Bill Van Heyst 2005.
 - Informe sobre la situación mundial del mercurio. PNUMA.
 - Situación del mercurio. MAYASA.
 - Review of characteristics of mercury speciation and mobility from areas of mercury mining in semi-arid environments
Andrés Navarro 2008.
 - Predicción del calentamiento de suelos afectados por un frente de incendio forestal. J. Durany1, B. Fraga1, F. Varas 2009.
 - www.epa.gov
 - www.osha.gov
 - www.espatentes.com
 - www.atsdr.cdc.gov
 - www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf.
 - www.ine.es
-

ANEXO II. GUÍA DE SEGURIDAD MERCURIO. EPI'S

Guía de emergencia

- Salud:

- a. *Mercurio elemental (Hg0)*: la inhalación de vapores o contacto con la sustancia resultará en contaminación y efectos potencialmente peligrosos.

- b. *Compuestos de mercurio*: altamente tóxico, puede ser fatal si es inhalado, tragado o absorbido por la piel. Evitar cualquier contacto a través de la piel. Los efectos del contacto o inhalación pueden retrasarse. El fuego puede producir gases irritantes, corrosivos o tóxicos. La escorrentía procedente del control de fuegos o dilución con agua puede ser corrosiva y/o tóxica y causa contaminación.

- Fuego o explosión: no es combustible, la sustancia misma no quema pero reacciona por calentamiento para producir humos corrosivos y/o tóxicos. La escorrentía puede contaminar vías acuáticas.

- Fuego:

- a. *Mercurio elemental (Hg0)*: debe usarse extinguidor apropiado al tipo de fuego. No dirigir el agua al metal caliente.

- b. *Compuestos de mercurio. Fuegos pequeños*: sustancias químicas secas, CO2 o pulverización de agua. *Fuegos grandes*: pulverización de agua, neblina o espuma regular. Trasladar los contenedores del área del fuego, si puede hacerse sin riesgo. Contener el agua utilizada en la extinción del fuego para posterior eliminación; no dispersar los materiales. No usar flujos de agua directos. *Fuegos en tanques o cargas en vehículos*: combatir el fuego desde la distancia máxima o utilizar sistemas dirigidos a control remoto. No introducir agua en los contenedores. Enfriar los contenedores con flujos de agua hasta bien después de que el fuego esté extinguido. Retirarse inmediatamente en caso de que suenen los sistemas de seguridad o decoloración del tanque. Mantenerse alejado siempre de los extremos del tanque. Para fuegos masivos, utilizar sistemas dirigidos a distancia; si esto es imposible, retirarse del área y dejar el fuego que se autoextinga.

- Ropa de protección:

- a. *Mercurio elemental (Hg0)*: usar aparato de respiración autónoma con presión positiva. El equipo de protección estructural de los bomberos sólo proporciona protección limitada.

- b. *Compuestos de mercurio*: usar aparato de respiración autónoma con presión positiva. Usar ropa de protección para sustancias químicas que está específicamente recomendada por el fabricante. El equipo de protección estructural de los bomberos sólo está recomendado para situaciones con fuegos; no es efectiva en derrames.

- Seguridad pública: llamar al número de teléfono de emergencia. Aislar el área del derrame inmediatamente, por lo menos 10 a 25 metros en todas direcciones. Situar a contraviento. Mantener a distancia al personal no autorizado.

- Evacuación:

- a. *Mercurio elemental (Hg0). Derrames grandes*: Considerar evacuación inicial a favor del viento por al menos 100 metros. *Fuego*: Cuando algún contenedor grande está implicado en un fuego, considerar evacuación inicial de 500 metros en todas las direcciones.

- b. *Compuestos de mercurio. Fuego*: si un tanque, tren o camión-cuba está implicado en un fuego, aislarlo 800 metros (½ milla) en todas las direcciones; también, considerar la evacuación inicial en 800 metros en todas las direcciones.

- Derrame o infiltración: no tocar o andar por el material derramado. No tocar el recipiente dañado o el material derramado a menos que lleve equipo de protección

adecuado. Detenga la pérdida si puede hacerlo sin riesgo. Evite la entrada en vías de agua, cloacas, sótanos o áreas confinadas. No use herramientas o equipo de aluminio. Tapar con tierra, arena, u otro material no-combustible seguido de láminas de plástico para minimizar la dispersión o el contacto con lluvia. Las áreas del derrame deben ser tratadas posteriormente con sulfuro de calcio o con lavados de thiosulfato de sodio para neutralizar cualquier mercurio residual.

Para *compuestos de mercurio*, no introducir agua dentro de los contenedores.

- Primeros auxilios: trasladar las víctimas al exterior. Llamar a asistencia sanitaria de emergencia. Aplicar respiración artificial si la víctima no respira. Administrar oxígeno si la respiración es difícil. Quitar y aislar la ropa y zapatos contaminados. En el caso de contacto con el mercurio, lavar la piel u ojos con agua corriente por al menos 20 minutos. Mantener a la víctima arropada y quieta. Asegure que el personal médico es consciente del material envuelto y tomar precauciones de autoprotección.

Para *compuestos de mercurio* además tener las precauciones siguientes: no usar el método boca-a-boca si la víctima ingirió o inhaló la sustancia; inducir la respiración artificial con la ayuda de algún aparato médico apropiado. Para contactos pequeños con la piel, evitar extender el material en zonas no afectadas. Los efectos de la exposición (inhalación, ingestión o contacto con la piel) a la sustancia pueden retrasarse.

Productos tóxicos de combustión: Peligroso cuando se calienta, emite humos muy tóxicos.

Reactividades e incompatibilidades:

- *Mercurio:*

- a. Mercurio en presencia de calcio: la formación de amalgama a 390 °C produce una reacción violenta.

- b. Acetileno, ácidos, cobre.

- c. Mezclas de carburo de sodio y mercurio, aluminio, plomo o hierro puede reaccionar vigorosamente.

- d. Una reacción exotérmica violenta o posible explosión ocurre cuando el mercurio entra en contacto con litio y rubidio.

- e. Cuando se mezclan dióxido de cloro y Hg líquido explotan violentamente.

- f. Mercurio sufre reacciones peligrosas en presencia de calor y chispas o ignición.

- g. Hg y amoníaco pueden dar lugar a compuestos explosivos. Metil azide en presencia de Hg se ha mostrado como potencialmente explosivo.

- h. Incompatible con dióxido de boro; óxido de etileno; metales; metil azide; metilsilano, oxígeno; oxidantes; tetracarbonilníquel, oxígeno.

- i. Debe evitarse el uso de manómetros de mercurio con amoníaco por ser intrínsecamente inseguro. Aunque amoníaco puro seco y mercurio no reaccionan incluso bajo presiones de 340 kbar y 200 °C, la presencia de trazas de agua lleva a la formación de un compuesto explosivo, que explotaría durante la despresurización del sistema.

Irritaciones en piel, ojos y respiratorias: muchos compuestos de mercurio son irritantes a la piel y pueden producir dermatitis con o sin vesicación; el contacto con los ojos causa ulceración de la conjuntiva y córnea.

Equipo y prendas de protección:

- *Mercurio:*

- a. Vestir ropas de protección personal adecuadas para evitar el contacto con la piel.

b. Los trabajadores deben ser provistos y obligados a usar ropas impermeables, guantes, escudos faciales y otras ropas de protección apropiadas, necesarias para evitar el contacto repetido o prolongado de la piel con el mercurio líquido. Las ropas contaminadas con mercurio deben colocarse en recipientes cerrados hasta que sean descartados o lavados. Si la ropa va a ser lavada o limpiada para eliminar el mercurio, debe informarse a la persona que va a realizar esta operación de las propiedades peligrosas del mercurio. La ropa no impermeable contaminada con mercurio debe limpiarse rápidamente y no debe volverse a poner hasta que el mercurio haya sido eliminado.

Recomendaciones para selección de máscaras:

• *Mercurio:*

a. Máxima concentración de uso de 0.5 mg/m³: cualquier máscara con cartucho(s) para sustancias químicas que proporcione protección frente a los compuestos de interés. Se precisa indicador de fin de vida operativa.

b. Máxima concentración de uso de 1.25 mg/m³: cualquier máscara con suministro de aire en un modo de flujo continuo que proporcione protección frente a los compuestos de interés. Se precisa indicador de fin de vida operativa.

c. Máxima concentración de uso de 2.5 mg/m³: cualquier máscara con cartucho(s) para sustancias químicas con pieza facial completa que proporcione protección frente a los compuestos de interés. Se precisa indicador de fin de vida operativa.

d. Máxima concentración de uso de 10 mg/m³: cualquier máscara con suministro de aire operado en modos de demanda de presión u otros de presión positiva.

e. Mayor que 28 mg/m³ o entrada y escape de concentraciones desconocidas: aparato de respiración autónoma con pieza facial completa operado en modos de demanda de presión u otros de presión positiva.

f. Escape de un peligro respiratorio súbito: cualquier respirador que purifique el aire, con pieza facial completa (máscara de gas), que proporcione protección frente a los compuestos de interés.

Otras medidas preventivas:

• *Mercurio:*

a. Medidas preventivas: ventilación adecuada; uso de uniformes desechables, de manera que un uniforme contaminado no sea una fuente de absorción por la piel; uso de máscaras absorbentes de mercurio-vapor; atención cuidadosa a buenas prácticas de limpieza, ej. Evitar derrames y limpieza rápida y apropiada si ocurre un derrame. Todo recipiente de mercurio debe guardarse herméticamente cerrado; se deben lavar los suelos de una manera regular con una solución de sulfuro de calcio diluido u otro reactivo apropiado; los suelos deben ser no-porosos; todo obrero directamente implicado en el funcionamiento de la planta debe ducharse cuidadosamente cada día antes de salir del trabajo.

b. No debe permitirse comer o fumar en las áreas donde el mercurio es manipulado, procesado o almacenado. Los empleados que manipulan mercurio deben lavarse las manos cuidadosamente con jabón o detergente suave y agua antes de comer, fumar, o usar el retrete.

c. Si el material no está implicado en un fuego: manténgalo apartado de fuentes del agua y cloacas. Manténgalo a contraviento. Evite contacto corporal con el material. No maneje paquetes rotos sin equipo de protección. Lave cualquier material que pudiera contactar el cuerpo con cantidades copiosas de agua o jabón y agua.

d. No se deben llevar lentes del contacto cuando se esté trabajando con esta sustancia química.

- e. En cualquier caso, se debe llevar el equipo usual de protección ocular.
 - f. El trabajador debe lavarse la piel inmediatamente después de contaminarse.
 - g. La ropa de trabajo que se moje o contamine significativamente, debe quitarse y reemplazarse.
 - h. Los trabajadores cuyas ropas se hubieran contaminado, deben cambiarse por otras no contaminadas antes de salir del local de trabajo.
- *Pesticidas basados en mercurio:*
 - a. Si el material no está implicado en un fuego: manténgalo apartado de fuentes del agua y cloacas. Mantenerlo alejado de chispas, llamas y otras fuentes de ignición.
 - b. Evitar respirar polvo y humos del material quemándose. Mantenerse a contraviento. Evitar contacto corporal con el material. Lavar , con abundantes cantidades de agua o agua y jabón, y eliminar cualquier material que pudiera haber contactado con el cuerpo.
-

- e. En cualquier caso, se debe llevar el equipo usual de protección ocular.
 - f. El trabajador debe lavarse la piel inmediatamente después de contaminarse.
 - g. La ropa de trabajo que se moje o contamine significativamente, debe quitarse y reemplazarse.
 - h. Los trabajadores cuyas ropas se hubieran contaminado, deben cambiarse por otras no contaminadas antes de salir del local de trabajo.
- *Pesticidas basados en mercurio:*
 - a. Si el material no está implicado en un fuego: manténgalo apartado de fuentes del agua y cloacas. Mantenerlo alejado de chispas, llamas y otras fuentes de ignición.
 - b. Evitar respirar polvo y humos del material quemándose. Mantenerse a contraviento. Evitar contacto corporal con el material. Lavar , con abundantes cantidades de agua o agua y jabón, y eliminar cualquier material que pudiera haber contactado con el cuerpo.
-

