

## Caracterización de los sedimentos del embalse de Castilseras en el entorno minero de Almadén

### *Sediment characterization of an artificial reservoir impacted by mining activity in the Almadén mercury district (Spain)*

N. Fernández-Naranjo<sup>1</sup>, M.L.García-Lorenzo<sup>2</sup>, P. Higuera<sup>3</sup>, J.M.Esbri-Victor<sup>3</sup>, E.García-Ordiales<sup>4</sup> y S.Covelli<sup>5</sup>.

1 Instituto Geológico y Minero de España, C/ Ríos Rosas, 23. 28003, Madrid.

2 Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/Jose Antonio Novais s/n. 28040, Madrid.

3 Departamento de Ingeniería Geológica y Minera de la Universidad de Castilla-La Mancha. Plaza Manuel Meca 1, 13400, Almadén.

4 Departamento de Explotación y prospección de Minas. Universidad de Oviedo. C/Independencia 13, 33004, Oviedo.

5 Department of Mathematics and Geosciences, University of Trieste, Trieste, Italy

**Resumen:** Los sedimentos del embalse Castilseras, ubicado aguas abajo en el río Valdeazogues en el distrito de Almadén, se recogieron para evaluar los contenidos en mercurio totales asociados con las aportaciones de sedimentos del río que provienen de las minas clausuradas. Se ha determinado el contenido en mercurio total así como otras propiedades físico-químicas de estos sedimentos. Los resultados muestran que el contenido en mercurio es elevado, y que se relaciona con el de los materiales de la zona, relacionados con la minería. Los sedimentos presentan un nivel de acidez significativo, son moderadamente salinos y tienen un tamaño de grano predominantemente limoso. El análisis estadístico indica que las concentraciones de mercurio están positivamente correlacionadas con el porcentaje en limo de las muestras. De los resultados obtenidos se puede concluir que el contenido en mercurio se va diluyendo aguas abajo del embalse y que éste está relacionado con la actividad minera, convirtiendo a Castilseras en uno de los embalses con mayor contenido en mercurio del mundo.

**Palabras clave:** Mercurio, Sedimentos, Actividad minera, Embalse, Distrito Minero Almadén.

**Abstract:** *Sediments from the Castilseras reservoir, located downstream of the Valdeazogues River in the Almadén mercury district were collected to assess the total mercury content associated with river sediment input from several decommissioned mines. A geochemical characterization, including the determination of total mercury content, were investigated using different physical and chemical techniques. The results obtained suggested that sediments are slightly acidic and characterized by high mercury, related to mining activities. In addition, sediments showed a silty texture and the electrical conductivity results showed moderate salinity, related to acid mine drainage (AMD) processes. The multivariate statistical analysis suggested that mercury content is positively correlated with the silt fraction in collected samples. In regard to the obtained results, we can conclude that Castilseras is one of the reservoirs with the highest mercury concentration, as a result of mining activities carried out in the zone. In this reservoir, the mercury content is diluted downstream.*

**Key words:** *Mercury, Sediments, Mining Activity, Reservoir, Almadén Mining District.*

## INTRODUCCIÓN

El mercurio es el único metal de origen geogénico en estado líquido que encontramos en la naturaleza. Existe en forma elemental, inorgánica y orgánica, y cada una de estas formas afecta al ser humano de forma diferente.

El origen del mercurio en el medio puede provenir de fuentes naturales (emisiones volcánicas o erosión de las rocas) o como consecuencia de la actividad humana (procesos industriales, explotación de metales preciosos o incineración de residuos). Una vez liberado al medio ambiente, puede pasar a forma orgánica (metilmercurio) altamente bioacumulable por los seres vivos, y por depredación biomagnificarse a lo largo de

la cadena trófica, amplificándose sus efectos tóxicos (Almeida et al., 2016).

Los sedimentos constituyen un almacén natural de elementos contaminantes emitidos naturalmente o antropogénicamente, que pueden dar lugar a su inmovilización o por el contrario a su liberación paulatina, pudiendo pasar a formar parte de la cadena trófica. En el caso del mercurio esto supone su puesta en circulación y posible transporte, pudiendo afectar tanto a la salud humana como a los ecosistemas.

El objetivo de este estudio es caracterizar sedimentos del Embalse de Castilseras que se encuentra localizado en el río Valdeazogues dentro del distrito minero de Almadén (Ciudad Real, España). Para ello, se ha determinado el contenido en mercurio

total en los sedimentos, junto con su granulometría y otras características químicas. Además, se ha llevado a cabo un análisis estadístico para estudiar las relaciones entre las variables obtenidas.

## ZONA DE ESTUDIO

El distrito minero de Almadén (Ciudad Real, España) es ampliamente conocido como el distrito más importante de mercurio (Hg) en el mundo (Fig. 1B). El distrito se compone de una amplia región que ha sido históricamente afectada por intensas actividades mineras para la extracción de cinabrio (HgS) desarrolladas a lo largo de más de dos milenios. En un contexto geológico general, el distrito está formado principalmente por rocas siliciclástica con edades comprendidas entre el Ordovícico y el Devónico tardío. Los materiales litológicos son en su mayoría ortocuarcitas, areniscas, pizarras y rocas ígneas que afloran de diferentes formas. Las mineralizaciones de mercurio pertenecen a dos grandes tipos genéticos: estratoligadas en las Cuarcita Criadero y netamente discordantes en diversas unidades (Higuera et al., 2000).

Por el distrito minero discurren diferentes ríos y arroyos, siendo el principal el Río Valdeazogues. Sobre el mismo, en la parte sur del distrito se localiza el embalse de Castilseras (344536 E; 2489872 N) que recibe los drenajes cuatro de las cinco minas más importantes de mercurio localizadas en el distrito. El embalse fue construido en 1983 y tiene una capacidad de almacenamiento de 5 hm<sup>3</sup>, una superficie promedio de 97 ha y un área de cuenca de drenaje de 574 km<sup>2</sup>. El embalse se clasifica como holomítico, y la mezcla física entre las aguas superficiales y profundas se produce en otoño e invierno, mientras que durante los periodos secos se produce una estratificación que da lugar a condiciones anóxicas en el hipolimnion (García-Ordiales et al., 2016).

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se realizaron tres sondeos (Fig. 1) en los sedimentos en el embalse de Castilseras el verano de 2014. La metodología de muestreo consistió en la recuperación de testigos de sedimento mediante equipo manual Kajak Corer hincado en el sedimento del lecho del embalse por gravedad. La recuperación de las muestras se realizó mediante tubos desechables de metacrilato insertados en el portamuestras del equipo.

La columna de sedimentos recuperada en los sondeos fue variable siendo de 50 cm en el caso del Sondeo 1; 64 cm en el Sondeo 2 y 42 cm en el Sondeo 3, profundidad máxima que se recuperó con el método de recogida utilizado. Los testigos de sedimento recuperados fueron seccionados en diferentes muestras cada 2 cm de profundidad. Las muestras fueron congeladas y liofilizadas en un equipo Telstar, modelo Cryodos.

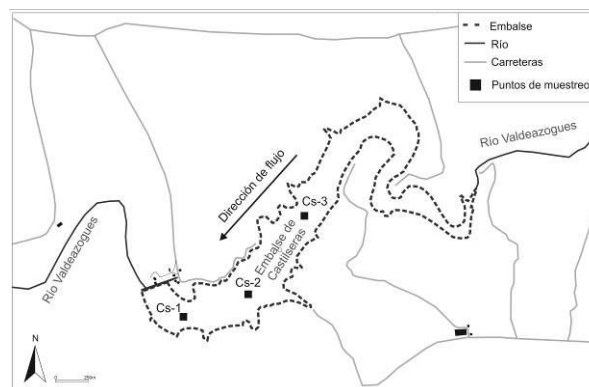


FIGURA 1. Mapa de situación de los sondeos realizados en el embalse de Castilseras.

Tanto pH como conductividad eléctrica han sido determinadas en el extracto 1:5 (p/v) utilizando agua ultrapura MilliQ.

El análisis granulométrico se realizó mediante un equipo láser (FRITSCH®ANALYSETTE 22 MicroTec plus).

La preparación de las muestras consistió en un ataque con una solución al 3 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para eliminar la materia orgánica presente en la muestra. Para ello, la alícuota de muestra se oxida mediante la solución durante 48h y posteriormente se tamiza para separar la fracción fina (< 2 mm). La fracción resultante se pone en suspensión con H<sub>2</sub>O mediante agitación magnética durante 5 min y posteriormente se procesa en el equipo.

Para obtener las concentraciones de mercurio total, se ha empleado un equipo LUMEX RA-915+, unido a un pirolizador RP-91C. En la cámara de pirolisis se calcina la muestra a 800 °C, liberando el mercurio contenido en las muestras en forma de vapor atómico y transportándolo a la celda analítica.

Se han utilizado materiales de referencia certificados (Montana Soil 2710a) y suelo de referencia de sedimentos lacustres para comparar los contenidos en mercurio total obtenidos. Además, todas las medidas se han realizado por triplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido en mercurio total de los sondeos extraídos en el embalse de Castilseras (Fig. 2A) en general se distribuye de manera que aumenta en profundidad, a excepción de los valores en el Sondeo 3 que descienden al aumentar la profundidad. Únicamente dos muestras, S1 30-32 cm y S2 44-46 cm, se encuentran por encima del percentil 95, con valores de 19.2 y 19.3 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente.

Los valores calculados oscilan entre 6.7-24.8 mg kg<sup>-1</sup> de mercurio en el embalse, algo más altos que los calculados por García-Ordiales et al. (2016) en sedimentos superficiales tomados con una draga Van

Vein en distinto periodo de tiempo, que oscilan entre 2.5-17.3 mg kg<sup>-1</sup>.

Los valores de pH están comprendidos entre 4.9 y 6.7 (Fig. 2B). La acidez de los sedimentos es debida a la presencia en el distrito de materiales litológicos con minerales generadores de acidez, concretamente sulfuros, asociados a los filones explotados por la actividad minera desarrollada en el distrito. Este hecho queda contrastado al comparar los resultados obtenidos con el valor promedio de 7.85 obtenido por IGME (2012) para los sedimentos de los ríos españoles, que

muestra que los valores de los sedimentos del embalse de Castilseras presentan un grado de acidez significativo.

La conductividad eléctrica oscila entre 195  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y un máximo de 1134  $\mu\text{S cm}^{-1}$  cuantificados en los sondeos 1 y 3 (Fig. 2C). Aplicando la clasificación de la USDA (1996) y considerando los valores medios de conductividad eléctrica obtenidos, los sedimentos pueden clasificarse como moderadamente salinos.

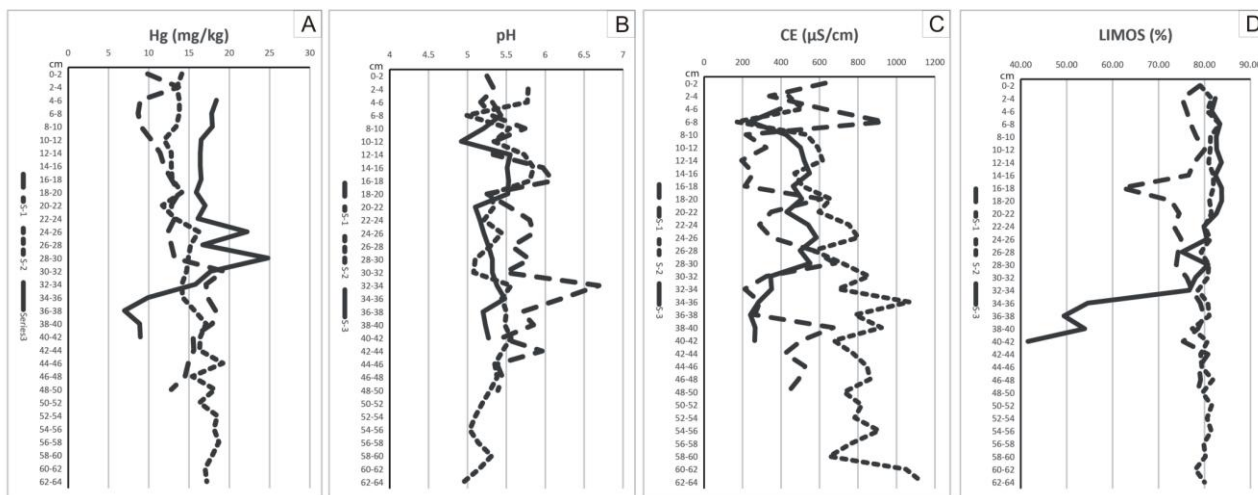


FIGURA 2. **A.** Gráfico de los valores de mercurio total (mg/kg) obtenidos en cada sondeo del Embalse de Castilseras. **B.** Valores de pH obtenidos en cada sondeo del Embalse de Castilseras. **C.** Valores de conductividad eléctrica obtenidos en cada sondeo del Embalse de Castilseras. **D.** Valores de porcentaje en limos obtenidos en cada sondeo del Embalse de Castilseras.

El contenido en limo de los sedimentos es variable en los sondeos (Fig. 2D) y supera en la gran mayoría de las muestras el 60 %. En los sondeos 1 y 3 la media del contenido en limos es 75 % y en el sondeo 2 de 80 %.

Los sedimentos contienen un valor medio del 3 % de arena, 78 % de limo y 19 % de arcilla. Estos resultados concuerdan con otros estudios realizados en la misma zona (García-Ordiales et al., 2016) en los que los porcentajes de arena y arcilla son también escasos.

No hay evidencias de tendencias de disminución o de aumento en el tamaño medio destacable, aunque se podría esperar tal tendencia para este tipo de depósito donde los sedimentos generalmente se vuelven más finos y más ricos en arcillas al acercarse a la barrera de la presa (García-Ordiales et al. 2016).

Con los datos obtenidos se ha realizado una matriz de correlaciones para llevar a cabo un estudio sobre las relaciones entre las variables, cuyos resultados se recogen en la Tabla 1. Es de destacar la correlación existente entre la profundidad y el contenido en mercurio total. Aunque el coeficiente de correlación no es excesivamente elevado, la tendencia sugiere que al ir aumentando la profundidad aumenta el contenido en mercurio total de los sedimentos, lo cual se explica por

la disminución progresiva de las actividades mineras en Almadén.

Todos los sedimentos posteriores al cierre de la mina y al movimiento de tierras en esta zona deben contener por tanto menores niveles de mercurio (los sedimentos más superficiales y recientes) y a su vez los niveles de mercurio en cada profundidad estarán asociados a la intensidad de escorrentía y actividad de explotación de la mina cada año.

El mercurio también muestra una correlación positiva con la conductividad eléctrica, lo que sugiere una relación del contenido de este elemento con la presencia de sales solubles, un hecho frecuente en redes de drenaje afectadas por minería, en la que la presencia metales aparece ligada a la presencia de sales procedentes de la lixiviación de los materiales mineros y mineralizaciones (Higueras et al., 2015) Además, los resultados muestran una relación positiva entre la conductividad eléctrica y la profundidad, un hecho que podría estar relacionado con la llegada de sedimentos al embalse con menores contenidos progresivos de mercurio debido al abandono de los trabajos en las minas localizadas aguas arriba del embalse. El desconocimiento de la velocidad de transporte de los sedimentos en el río Valdeazogues y la edad de los mismos en el embalse, impide sacar conclusiones más

precisas en relación al abandono de la minería en esta parte del distrito.

Con respecto a la arena, el mercurio muestra una correlación negativa, mientras que en el caso del limo esta correlación es positiva y más alta ( $r=0.51$ ). Considerando que la fracción limo domina casi en el 80 % de los sedimentos analizados, se puede concluir que el mercurio se encuentra acumulado en la fracción limo prioritariamente y no en la fracción arcilla como cabría esperar debido a su alta superficie específica.

	Profundidad (m)	Hg(mg/kg)	pH	CE ( $\mu\text{S/cm}$ )	Arena (%)	Limo (%)
Hg	0,35					
pH	-0,15	-0,08				
CE	0,44	0,27	-0,38			
Arena	0,16	-0,40	-0,10	-0,31		
Limo	-0,16	0,51	-0,03	0,35	-0,92	
Arcilla	-0,04	-0,15	0,32	-0,02	-0,43	0,04

TABLA 1. Matriz de correlaciones (Coeficiente de Pearson) entre todas las variables físico-químicas estudiadas para los sedimento del Embalse de Castilseras.

## CONCLUSIONES

Las concentraciones de mercurio en los sedimentos del embalse de Castilseras son altas (2,6-24,8 mg kg<sup>-1</sup>), situando éste como uno de los embalses con mayores contenidos de mercurio en sus sedimentos del mundo.

La fracción limo es probablemente el tamaño de grano que almacena más mercurio, al ser la fracción predominante.

Pese a los altos niveles de mercurio que se detectan en el embalse, esto no quiere decir que suponga un peligro para la salud humana. Sería necesario realizar un estudio de especiación de este elemento con el fin

de conocer las diferentes especies químicas en las que se encuentra y determinar si hay altos contenidos en especies químicas biodisponibles (metilmercurio).

El contenido en mercurio aumenta con la profundidad, con lo cual su concentración está asociada directamente a la progresiva desaparición de la actividad minera, por ello, sus concentraciones pueden estar asociadas, en una primera aproximación, con los periodos de actividad minera existentes en el distrito y con la escorrentía superficial.

## REFERENCIAS

- Almeida, L.S.I., Oliveira, D.R.M., Silva, B.B.J., Cielho, M.M.N. (2016): Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique. *Microchemical Journal*, 124: 326-330.
- García-Ordiales, E., Esbrí, J.M., Covelli, S., López-Berdonces, M.A., Higuera, P., Loredó, J. (2016): Heavy metal contamination in sediments of an artificial reservoir impacted by long-term mining activity in the Almadén mercury district (Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 6024-6038.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lorenzo, S., Gray, J.E., Biester, H., Esbrí, J.M. (2000): Caso práctico: Mercurio en el medio ambiente del distrito de Almadén. Un fenómeno dinámico.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbrí, J.M., Lorenzo, S. (2006): The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of the Total Environment*, 356: 112-124.
- Higuera, P., Fernández-Martínez, R., Esbrí, J.M., Rucandío, I., Loredó, J., Ordóñez, A., Álvarez, R. (2015). Mercury soil pollution in Spain: a review. In E. Jiménez et al. (eds), *Environment, energy and climate change I: environmental chemistry of pollutants and wastes*, 32: 175-205.
- IGME. 2012. *Geochemical atlas of Spain (Atlas Geoquímico de España)*, Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- USDA (1996): *Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report N° 42. Version 3.0*. Washington DC, USA, 693p