De Re Metallica, 19, 2012 pp. 53-65
© Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero
ISSN: 1888-8615

CONSIDERACIONES AMBIENTALES SOBRE EL MERCURIO EN EL DISTRITO MINERO DE ALMADÉN (CIUDAD REAL)

Pablo Higueras[1,2], José María Esbrí[1,2], Beatriz González Corrochano[2], Miguel Ángel López Berdonces[2], Eva María García Noguero[2], Alba Martínez Coronado[2],Willians Llanos Lazcano[3] y Saturnino Lorenzo Álvarez[1,2]

[1] Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Escuela Universitaria Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza Manuel Meca 1, 13400 Almadén (Ciudad Real).
Pablo.Higueras@uclm.es, JoseMaria.Esbri@uclm.es
[2] Instituto de Geología Aplicada (IGeA), Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza Manuel Meca 1, 13400 Almadén (Ciudad Real).
beatriz.gcorrochano@uclm.es, miguelangel.lopez@uclm.es, eva.garcia@uclm.es, alba.martinez@uclm.es
[3] Exploraciones Mineras S.A. (EM), Avenida Apoquindo 4775, Providencia (Santiago), Chile.

RESUMEN

Los yacimientos de mercurio del Distrito minero de Almadén representan una singularidad mundial, al ser el único caso de un metal, el mercurio (Hg), que ha sido obtenido en una tercera parte de su producción mundial a partir de un solo yacimiento. El Distrito está formado por una serie de yacimientos de cinabrio (HgS), entre los que la mina de Almadén constituye el mayor de ellos. Los yacimientos se habrían formado como consecuencia de procesos geológicos actuando a lo largo del Paleozoico superior, pudiendo ser agrupados en dos tipos: los yacimientos de "Tipo Almadén" y los yacimientos de "Tipo Las Cuevas". Los yacimientos habrían estado expuestos a la erosión atmosférica desde tiempo antes de la llegada de la actividad minera, lo que implica que tanto antes de esta actividad como evidentemente durante ésta se produciría la diseminación en el medio ambiente de los productos de este proceso, en forma de lixiviados naturales y antropogénicos, de partículas de polvo conteniendo el mineral, así como de vapor de mercurio emitido a la atmósfera desde suelos conteniendo el elemento, escombreras, labores mineras, instalaciones metalúrgicas, etc. Este trabajo presenta los diversos estudios llevados a cabo hasta la fecha sobre las implicaciones medioambientales y sobre la salud humana que se derivan de la presencia del metal disperso en el Distrito minero de Almadén (Ciudad Real).

PALABRAS CLAVE: Almadén, cinabrio, distrito minero, mercurio, metilmercurio.

ABSTRACT

The mercury deposits hosted in the Almadén syncline constitute the Almadén mining district, and they represent a worldwide singularity, being the only case of a metal, mercury (Hg), supplied in one third of total historic production by a single deposit, the Almadén mine. The District comprises a number of cinnabar (HgS) deposits, among which the Almadén mine is the very largest. The origin of the deposits could be related to geological processes acting along Upper Paleozoic times. These deposits can be grouped in the so-called "Almadén-type" and the so-called "Las Cuevas type" deposits. The action of atmospheric agents on the cinnabar deposits starts time before the mining activity, and implies the dissemination in the environment of the weathering products, which is amplified by the mining activity. As a result, mercury pollution spreads in a wide area, affecting inorganic and organic environmental compartments. This paper presents the research carried out on environmental and human health concerns related with the presence of mercury in the area.

KEY WORDS: Almadén, cinnabar, mercury, methylmercury, mining district.

Recibido: 29 de octubre, 2012 • Aceptado: 17 de noviembre, 2012

INTRODUCCIÓN

Problemática medioambiental del mercurio

El mercurio (Hg) es un elemento que tiene un alto número de compuestos o especies que son tóxicas en bajas concentraciones. Este elemento es considerado un *contaminante global* (Higueras *et al.*, 2010): el mercurio, procedente tanto de emisiones naturales como antrópicas, pasa a la atmósfera en forma de vapor elemental (Fig. 1), donde tiene un tiempo de residencia de hasta 1,7 años (Holmes *et al.*, 2006). Este vapor de mercurio no es problemático mientras esté diluido, pero parte del mismo sufre transformaciones oxidativas originando los iones Hg^{2+} y Hg_2^{2+}, que corresponden a lo que se denomina Mercurio Gaseoso Reactivo (MGR). La acción de los procesos de deposición seca y húmeda trae de nuevo el mercurio, y en particular al MGR, a la biosfera, donde es susceptible de transformaciones variadas. Una de ellas consiste en transformarse en complejos orgánicos con grupos metil, que dan lugar al metilmercurio $[CH_3Hg]^+$, complejo que confiere una elevadísima toxicidad a las sales en las que pueda estar presente. La presencia de este compuesto altamente tóxico sigue sin ser un problema *per se*, pero las sales de metilmercurio presentan, por lo general, una alta solubilidad, incorporándose a los medios acuáticos con gran facilidad. El problema mayor es que los peces son agentes bioacumuladores de metilmercurio: lo incorporan a su organismo, concentrándolo en el mismo varios órdenes de magnitud, sin que esta acumulación represente un problema para el pez. A su vez, en la cadena trófica acuática se produce un incremento progresivo del contenido de mercurio conforme se asciende en ella (*biomagnificación*) y que es responsable de la existencia de especies de pescado con contenidos de mercurio que pueden resultar nocivos para la salud humana. Esta ingesta de pescado con altos contenidos en metilmercurio representa un elevado factor de riesgo para el hombre, tanto en muy altas concentraciones (Kurland *et al.*, 1960), como en concentraciones no tan altas pero de forma continuada (NRC, 2000). Este hecho, junto con la facilidad con la que se produce la dispersión ambiental del mercurio, debido a su elevada movilidad en formas gaseosa y en disolución, constituyen la causa última de la consideración del mercurio como *contaminante global*.

Área de estudio: el Distrito minero de Almadén (Ciudad Real)

El Distrito minero de Almadén, localizado en el SO de la provincia de Ciudad Real, a unos 210 km al SSO de Madrid coincide, a grandes rasgos, con la estructura geológica denominada "Sinclinal de Almadén", estructura hercínica del Macizo Ibérico meridional, en concreto localizada en la zona meridional de la Zona Centroibérica (Lotze, 1945; Ábalos *et al.*, 2002; Pérez-Estaún *et al.*, 2004) (Fig. 2a).

El distrito de Almadén alberga más de 60 puntos en los que se ha descrito la presencia de cinabrio (HgS). De estos 60 puntos, uno es una mina enorme (Almadén), cuatro son yacimientos de tamaño considerable, que han sido objeto de explotación minera continuada (El Entredicho, Las Cuevas, Nueva Concepción y Vieja Concepción), seis constituyen indicios minerales que han sido objeto de reconocimiento minero mediante labores superficiales, sin que puedan considerarse propiamente minas (El Alcor, Pilar de la Legua, Guadalperal, Corchuelo, El Burcio, Tres Hermanas), mientras que el resto se pueden considerar simplemente localidades con presencia de indicios de mineralización, sin que hayan sido objeto de labores de reconocimiento más que muy superficiales, por la escasez de presencia de cinabrio. La figura 2b muestra la localización de los principales puntos arriba mencionados.

Desde el punto de vista geológico los yacimientos se pueden agrupar en dos grandes tipos: yacimientos que constituyen diseminaciones estratoligadas en la denominada Cuarcita de Criadero (Hirnantiense Superior-Llandoveriense inferior, es decir, límite Ordovícico-Silúrico), y yacimientos relacionados con fracturas o zonas de deformación tectónica en general. Los primeros se agrupan con la denominación de Tipo Almadén, mientras que los segundos se agrupan como yacimientos de tipo Las Cuevas.

Existen claras diferencias entre los dos tipos de mineralizaciones que afectan a la movilidad y disponibilidad del metal pesado, en especial la abundancia de pirita y mercurio nativo en los yacimientos del tipo Las Cuevas respecto a los del tipo Almadén. En todo caso, la dispersión del mercurio en los compartimentos ambientales del distrito se ha producido tanto por causas naturales, en los yacimientos que afloraban (Almadén, El Entredicho, Las Cuevas,…) como por su explotación a lo largo de 2.000 años de historia minera y metalúrgica. Esta dispersión antrópica se produce tanto en las labores superficiales como en las subterráneas, en las que penetra aire que se renueva constantemente, y hay movimientos de agua que igualmente se renueva de forma continua al infiltrarse hacia las labores y ser bombeada a superficie. La actividad metalúrgica produce emisiones en forma de polvo cargado de partículas de mineralización, y como productos y subproductos formados durante esta actividad (hollines, cenizas, etc.).

La meteorización de los yacimientos de cinabrio da lugar al desarrollo de dos procesos que suponen un riesgo medioambiental: la liberación de mercurio gaseoso a la atmósfera, y la formación de sales relativamente solubles, y que aparecen como precursoras de la formación de metilmercurio.

Objetivos

En este trabajo queremos dejar plasmado los diversos estudios llevados a cabo hasta la fecha sobre aspectos medioambientales relacionados con el mercurio en el Distrito minero de Almadén (Ciudad Real). El objetivo principal de estos estudios ha consistido en determinar la concentración de mercurio en los siguientes compartimentos ambientales: *i)* atmósfera, especialmente en las cuatro zonas mineras que han tenido más actividad de todo el distrito: Almadén, Almadenejos, El Entredicho y Las Cuevas; *ii)* aguas superficiales y sedi-

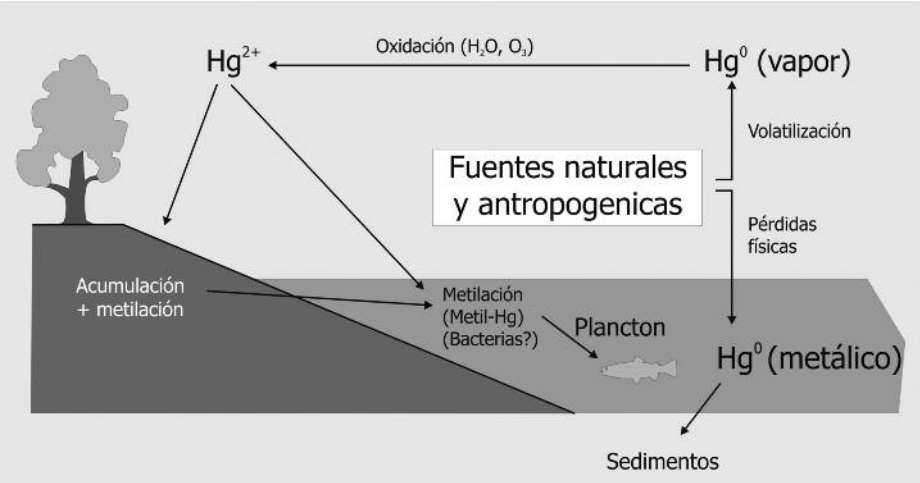

Figura 1. Esquema general del ciclo biogeoquímico del mercurio en la biosfera (Higueras *et al.*, 2010).

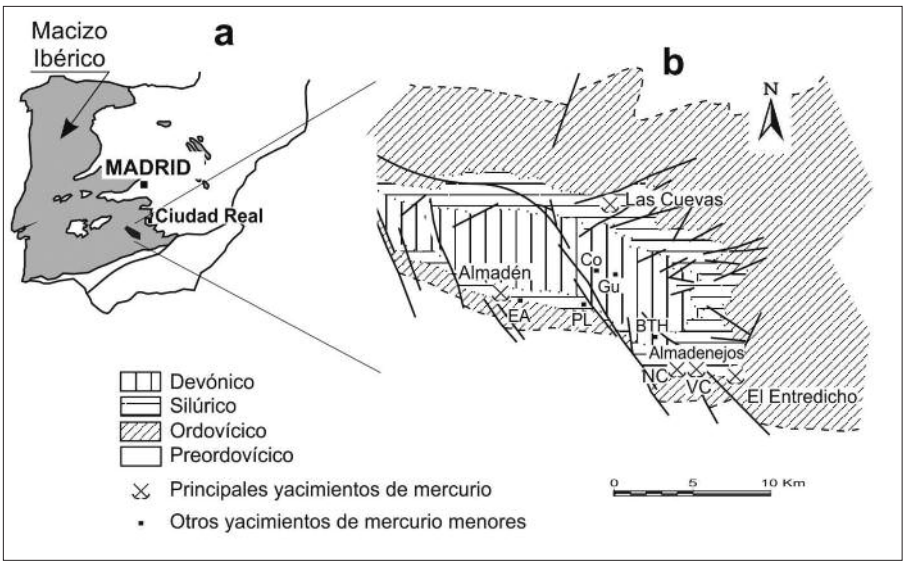

Figura 2. El sinclinal y distrito minero de Almadén. a) Situación geográfica y geológica. b) Estructura geológica y yacimientos de mercurio más importantes. Abreviaturas: EA: El Alcor; PL: Pilar de la Legua; Co: Corchelo; Gu: Guadalperal; BTH: El Burcio y Las Tres Hermanas; VC: La Vieja Concepción; NC: La Nueva Concepción.

mentos del principal río del distrito (el Valdeazogues) y los tributarios que provienen de alguna zona minera, para evaluar el grado de contaminación de dichas aguas; *iii)* suelos, especialmente en tres áreas mineras (Almadén, Las Cuevas, Nueva Concepción) y una metalúrgica (Cerco metalúrgico de Almadenejos), para conocer mejor el tipo de materiales producidos por la actividad extractiva y para evaluar su grado de contaminación; *iv)* biota, para evaluar la biodisponibilidad del elemento y su posible transferencia a los distintos elementos de la cadena trófica del distrito. También se exponen los resultados de un análisis de exposición, basado en el estudio de la concentración de mercurio en el cabello de los habitantes de Almadén.

MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE DEL DISTRITO MINERO DE ALMADÉN (CIUDAD REAL)

La dispersión del mercurio en el entorno de los yacimientos de Almadén es el resultado del desarrollo de los procesos de alteración supergénica de éstos. Los productos del proceso son, tanto partículas sólidas, como iones y complejos del metal disueltos en las aguas superficiales, así como vapores del metal que se emiten a la atmósfera. Afectan a todos los compartimentos ambientales del área, tanto a los inorgánicos como a los orgánicos. El hombre queda expuesto a estos contaminantes de forma directa, por la posibilidad de respirar los vapores o beber aguas contaminadas y, de forma indirecta, a través de la cadena trófica, al consumir alimentos contaminados. En definitiva, se produce una afectación generalizada del medio ambiente local, con una extensión e intensidad que es función de muy diversos parámetros. En base a ello, se describen a continuación los principales datos recabados en los últimos años por nuestro equipo de investigación y otros en los distintos compartimentos ambientales del Distrito minero de Almadén.

Atmósfera

Para explicar la evolución de la concentración de mercurio en aire en el distrito minero de Almadén se

han elegido tres monitorizaciones como ejemplo, dos del año 2002 y una de 2011.

La primera monitorización se realizó durante el mes de marzo de 2002, registrándose un promedio de concentración de mercurio gaseoso elemental (MGE) en aire de 213,7 ng m^{-3} (media geométrica = 38,8 ng m^{-3}). La segunda monitorización fue realizada durante el mes de junio de 2002, obteniéndose valores ligeramente inferiores a los de marzo, tanto en promedio (195,7 ng m^{-3}) como en media geométrica (29,1 ng m^{-3}) (Tabla 1). Las concentraciones obtenidas en ambas monitorizaciones pueden ser consideradas como "anómalas" si las comparamos con los 2-3 ng m^{-3}, obtenidos para áreas de fondo (Wängberg *et al.*, 2001), o con los valores de 2-4 ng m^{-3}, medidos en Puertollano (Ciudad Real), a 70 km de Almadén.

Durante estas primeras monitorizaciones pudieron ser identificadas las principales fuentes de emisión del distrito: *1)* Almadén (tanto la mina subterránea como la planta metalúrgica); *2)* Almadenejos (la planta metalúrgica abandonada); *3)* El Entredicho (la mina a cielo abierto ya clausurada y las escombreras aún sin restaurar) y; *4)* Las Cuevas (la mina subterránea abandonada y las escombreras de mineral).

La anomalía de Almadén (la ciudad y sus alrededores) está producida principalmente por la actividad de los hornos de calcinación de mineral, mostrando valores promedio de 352,7 ng m^{-3} (marzo) y 270,6 ng m^{-3} (junio) (Tabla 1). En lo que se refiere a los niveles de mercurio que han afectado al casco urbano, resulta evidente, por la proximidad de las instalaciones de metalurgia al mismo, y por las condiciones climáticas locales, que esta afectación ha sido muy considerable, hasta el cese de la metalurgia y la restauración de la escombrera. En concreto, el estudio de Ferrara *et al.* (1998) y el mapa de la figura 3 evidencian que en esta área urbana se alcanzaban valores de mercurio por encima del nivel máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud, de 1.000 ng m^{-3} (WHO, 2000).

Las otras fuentes de emisión del distrito (Almadenejos, El Entredicho y Las Cuevas) presentan problemáticas distintas. La concentración de MGE en Almadenejos está causada por suelos altamente contaminados, mientras que las otras dos son minas ya inactivas pero que presentan un diferente carácter como fuentes de emisión, produciendo mayores emisiones la mina a cielo abierto (El Entredicho, 291,3 ng m^{-3} de promedio) que la mina subterránea (Las Cuevas, 23,9 ng m^{-3} de promedio) (Tabla 1). De estas tres, la situación que se puede considerar como más problemática es la de Almadenejos. En esta pequeña localidad, de unos 500 habitantes, y en concreto bajo su casco urbano, se localiza la mina de Vieja Concepción. Además, justamente al Norte de la localidad hay un recinto metalúrgico, que estuvo en actividad entre los años 1795 y 1860, y que trató fundamentalmente el mineral procedente de la mina de Nueva Concepción, situada a unos 650 m del casco urbano. Este recinto actúa como foco emisor de mercurio gaseoso (Martínez-Coronado *et al.*, 2010), que alcanza el casco urbano con valores próximos al límite de exposición crónica a vapores de mercurio establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (300 ng m^{-3}) (USEPA, 1995).

En el muestreo realizado nueve años después (abril, 2011) (Tabla 1) se pudo observar un cambio drástico en las concentraciones en aire de MGE, descendiendo en promedio a 93,4 ng m^{-3}. Este descenso refleja tanto los trabajos de restauración de la principal escombrera de Almadén como el cese de actividad minero-metalúrgica en el área. Por el contrario, en Las Cuevas se registró un importante ascenso en las concentraciones de MGE en este periodo, debido fundamentalmente al traslado del almacén de mercurio a esta mina abandonada. Las otras dos fuentes de emisión significativas del distrito, Almadenejos y El Entredicho, mostraron variaciones de menor importancia, algo sorprendente en el caso de la mina a cielo abierto de El Entredicho, en la que se llevaron a cabo labores de restauración paisajística y de recubrimiento de las escombreras que no han tenido un reflejo en la disminución de emisiones de la zona.

No puede evitarse considerar de interés la evaluación de la exposición histórica de los habitantes de las localidades mencionadas, Almadén y Almadenejos, al vapor de mercurio: si los datos de observación del año 2002, cuando estaba en actividad un solo horno de metalurgia en Almadén, muestran concentraciones en la zona del casco urbano entre 3 y casi 10 veces por encima del valor máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud de 1.000 ng Hg m^{-3} (WHO, 2000), podría esperarse que durante los periodos de actividad de los tres hornos estos valores fuesen tres veces superiores a los medidos, superándose entonces incluso los niveles de exposición que, según directivas actuales para trabajadores, no deben superarse ni siquiera durante 10 horas, como es el valor NIOSH REL (10-hr TWA) de 50.000 ng Hg m^{-3} (NIOSH, 2000). Con respecto a los hornos de Bustamante utilizados en Almadenejos (y en su momento, también en Almadén), no se dispone de estimaciones de emisiones de vapor de mercurio durante su empleo, si bien más que probablemente podrían haber sido superiores a las de los Pacific, lo que hace suponer que sus emisiones afectaron en su momento tanto a Almadén como a Almadenejos de forma muy considerable.

Como se ha dicho con anterioridad, los trabajos de restauración de la escombrera durante los años 2006-2008 tuvieron un gran efecto en el descenso de las emisiones de MGE del área (Fig. 4 *vs* Fig. 3) por lo que a continuación haremos especial mención a dicho proceso. El equipo del IGeA realizó 12 monitorizaciones en el área antes (marzo, 2003), durante los procesos de suavizado de las pendientes y cubierta de la escombrera (entre mayo y septiembre de 2006) y después de la finalización de los trabajos de restauración (años 2011-2012). Las monitorizaciones mostraron el ascenso de las concentraciones de MGE durante los trabajos de movimiento de tierras, así como la evolución de estas concentraciones a niveles muy bajos una vez que los trabajos de restauración finalizaron (Tabla 2). Hay que resaltar que tras la restauración, y por primera vez en la época industrial,

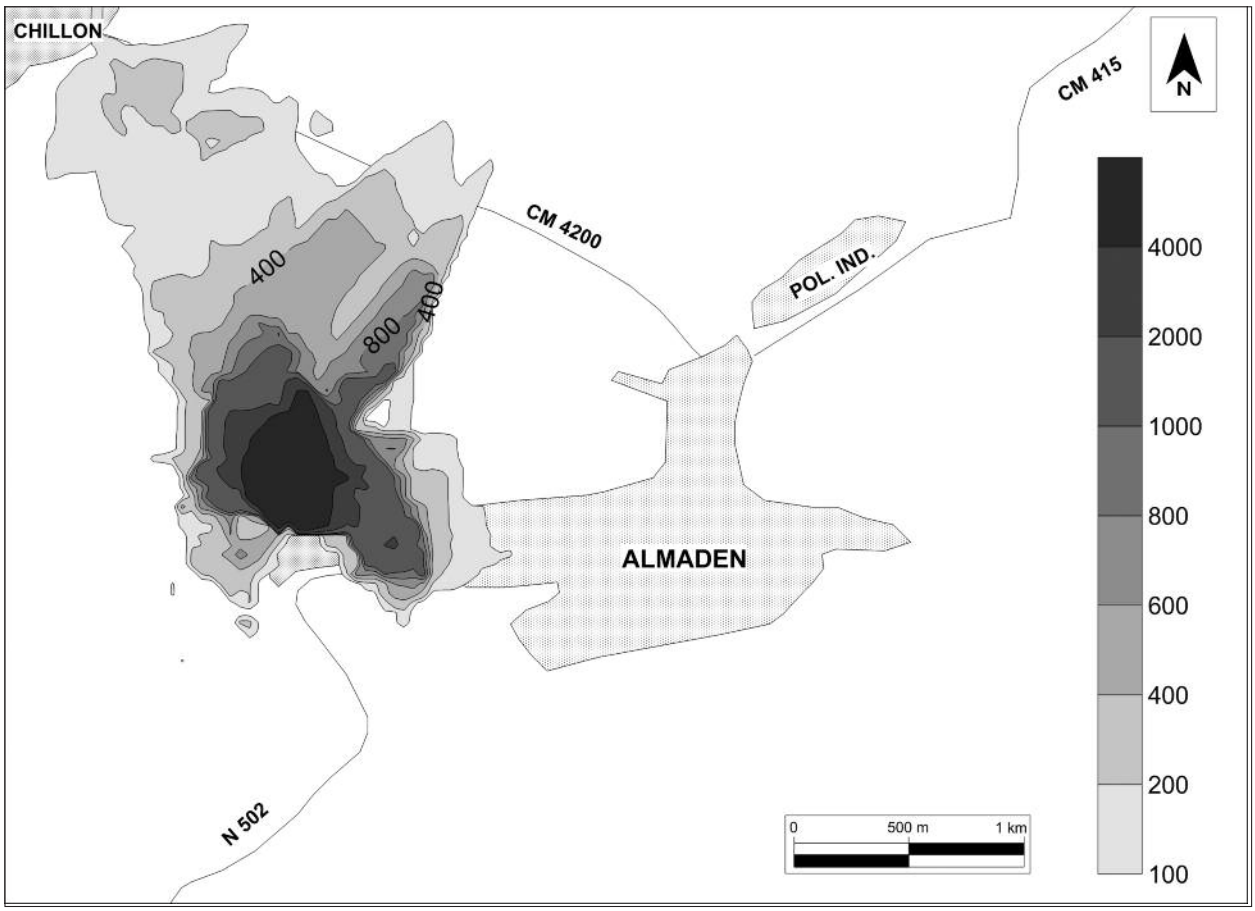

Figura 3. Isocontenidos de mercurio en la atmósfera durante el proceso de restauración de la gran escombrera de la mina de Almadén.

Área	Fecha	N	Promedio	SD	MG	Max
Total	Marzo 2002	15.337	213,9	644,9	38,8	9.485
	Junio 2002	3.760	195,7	514,2	29,1	6.892
	Abril 2011	16.032	93,4	272,8	28,6	6.551
Almadén	Marzo 2002	9.037	352,7	811,5	107,6	9.485
	Junio 2002	1.575	270,6	628,2	49,6	6.892
	Abril 2011	5.979	33,3	44,9	22,5	916
Las Cuevas	Marzo 2002	175	7,5	7,7	5,0	51
	Junio 2002	142	23,9	34,3	10,9	234
	Abril 2011	1.483	337,5	610,7	84,2	4.429
Almadenejos	Marzo 2002	1.617	11,6	10,1	9,0	126
	Junio 2002	355	26,1	31,2	12,0	188
	Abril 2011	3.756	29,1	89,6	13,8	2.228
El Entredicho	Marzo 2002	932	27,7	45,5	18,0	605
	Junio 2002	984	291,3	567,6	68,0	3.111
	Abril 2011	3.582	181,1	349,1	82,2	6.551

Tabla 1. Resumen de los datos de mercurio atmosférico registrados durante los muestreos regionales realizados en marzo 2002, junio 2002 y abril 2011. N: Número de determinaciones; SD: Desviación estándar; MG: Media Geométrica; Max: Máxima concentración registrada. Todos los datos en ng m^{-3}.

se han alcanzado niveles de MGE en aire por debajo de los niveles de seguridad de 200 ng m^{-3} de la ATSDR (1999), del nivel de referencia de 300 ng m^{-3} propuesto por la USEPA (1995) y también del nivel de 100 ng m^{-3} de la guía para la calidad del aire de la WHO (2000).

En definitiva, la concentración de mercurio en la atmósfera de Almadén está en relación con dos grandes procesos: *i)* emisiones directas desde la metalurgia y; *ii)* emisiones difusas desde suelos, escombreras e instalaciones mineras en general. Las emisiones directas cesaron en el año 2003, cuando cesó la actividad metalúrgica de los hornos Pacific. Las indirectas también han descendido notablemente al cesar la actividad minera, y en particular, al llevarse a cabo la restauración de las

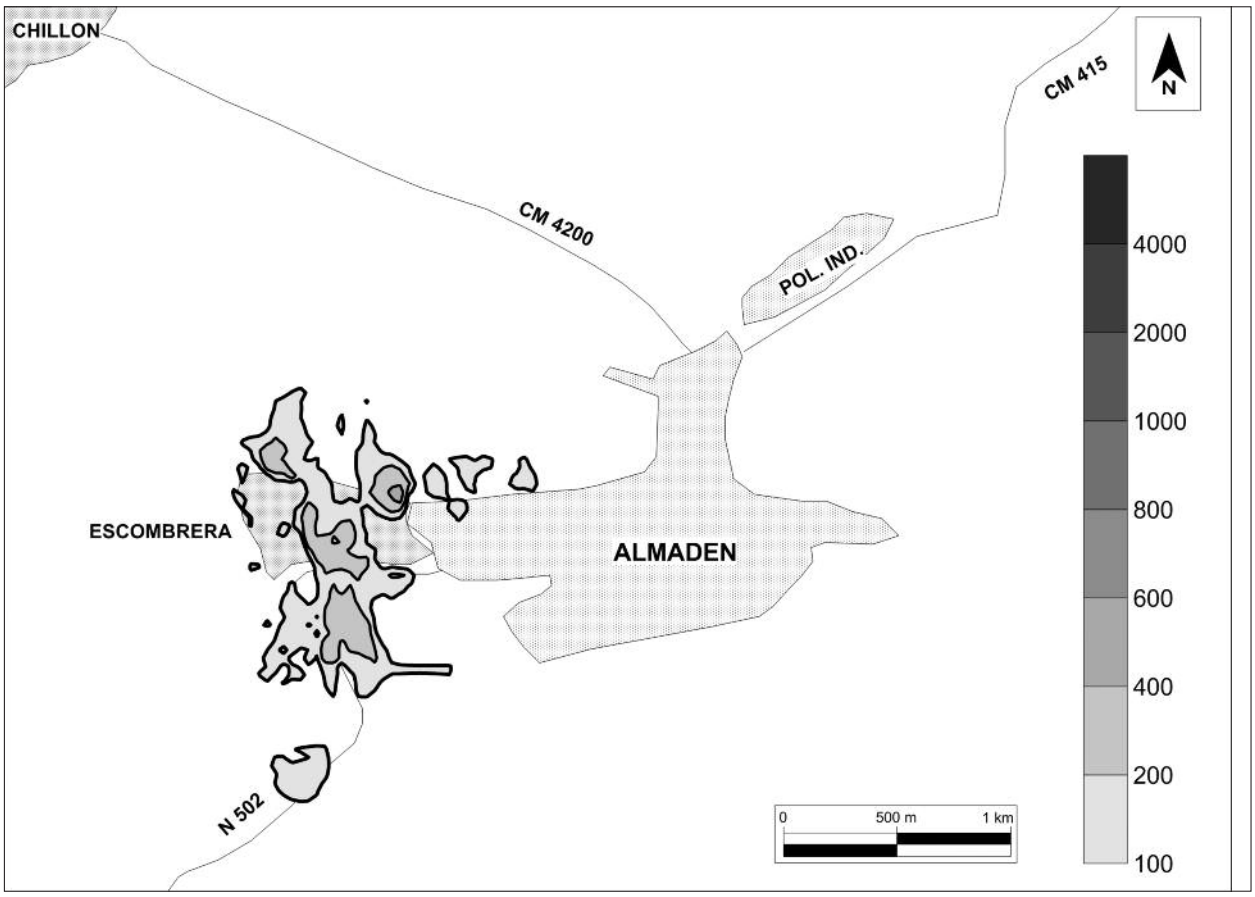

Figura 4. Isocontenidos de mercurio en la atmósfera de Almadén tras la restauración de la gran escombrera de la mina.

Fecha	N	Promedio	GA	Max
05/03/2003	9.900	258	75	9.485
03/05/2006	4.351	887	81	49.333
03/05/2006	3.522	1.128	32	23.426
11/05/2006	3.190	520	52	36.290
16/05/2006	2.745	1.552	125	52.456
29/05/2006	6.286	6.855	483	71.228
04/09/2006	4.762	235	42	19.553
24/10/2006	6.440	103	30	12.704
31/10/2006	5.653	147	35	8.404
16/04/2007	10.643	72	30	3.893
25/05/2007	4.212	114	58	4.359
04/10/2007	3.868	42	22	741
19/11/2010	3.236	29	12	410
09/02/2011	6.743	19	2	338
28/04/2011	5.979	33	23	916

Tabla 2. Resumen estadístico de las monitorizaciones de mercurio atmosférico llevadas a cabo en el área de Almadén. N: Número de determinaciones; SD: Desviación Estándar; GA: Media Geométrica; Max: Concentración máxima registrada. Todos los datos en ng m^{-3}.

escombreras de las minas de Las Cuevas, El Entredicho, y sobre todo, de la mina de Almadén.

Agua

La presencia de mercurio en las aguas del área ha sido investigada por Gray *et al*. (2004), por Berzas Nevado *et al*. (2003, 2009), y por Higueras *et al*. (2006). Nuestro equipo también dispone de datos hasta ahora inéditos, correspondientes a una campaña de muestreo y análisis de concentraciones en el elemento llevada a cabo entre febrero de 2004 y marzo de 2006.

La figura 5 presenta los contenidos de mercurio total a lo largo de un perfil del río Valdeazogues. Se aprecia cómo, a lo largo del perfil, los valores de concentración de mercurio se mantienen por debajo del valor máximo recomendado por la OMS para aguas potables (1 µg l^{-1}) (WHO, 1971), mientras que en casos particulares, como el Arroyo Azogado, o la corta de El Entredicho, este valor se supera. También se muestra como en todo el Distrito las aguas presentan concentraciones por encima del valor máximo recomendado por la agencia americana de protección ambiental USEPA para exposición crónica de la vida acuática, de 0,012 µg l^{-1} (USEPA, 1992).

En aguas subterráneas, las concentraciones de mercurio total son sistemáticamente muy bajas, lo que es una clara indicación de la escasa transmisividad de los acuíferos locales y de la aridez de la zona.

Las aguas potables para las poblaciones de la zona proceden del Embalse de La Rivera, situado a unos 10 km al NE de la mina situada más al norte del Distrito (Las Cuevas). Probablemente por esta razón, los contenidos de mercurio total medidos en este embalse se mantienen entre 1 y 50 ng l^{-1}, muy por debajo del valor de referencia de la WHO antes mencionado de 1 µg l^{-1}.

En lo que se refiere a mercurio soluble, sus concentraciones suponen porcentajes del orden del 23% del mercurio total medido, poniendo de manifiesto que la

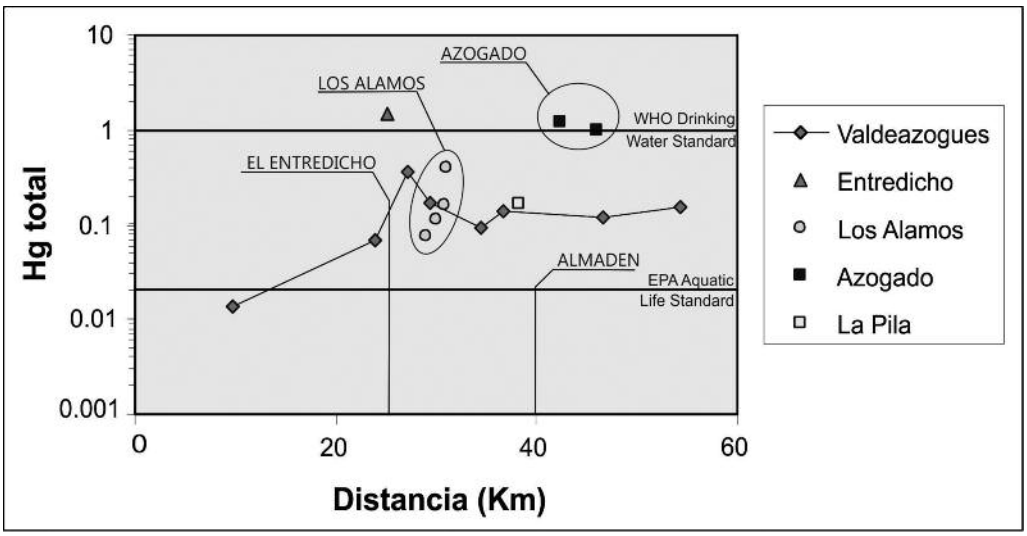

Figura 5. Contenidos de mercurio total medidos en agua del río Valdeazogues, con indicación de los puntos de aporte de las minas de El Entredicho y de Almadén. También se grafican los contenidos en agua de la corta de El Entredicho, y de los arroyos de Los Álamos y Azogado. Valores en µg l^{-1}.

mayor parte del mercurio que se encuentra en medio acuoso lo hace en forma de partículas en suspensión, limitando la problemática que representaría su presencia como sal soluble, y en particular como sales del radical metilmercurio.

Las concentraciones de metilmercurio se sitúan entre 0,04 y 30 ng l^{-1} (Gray *et al.*, 2004; Berzas Nevado *et al.*, 2009), pudiendo diferenciarse entre los valores bajos propios del embalse de La Serena (hasta 0,3 ng l^{-1}); los valores intermedios determinados en el río Valdeazogues (hasta 6,2 ng l^{-1}); y los valores altos del antes mencionado Arroyo Azogado, que llegan hasta 30 ng l^{-1}, y que constituyen el máximo valor medido para este compuesto en aguas de áreas mineras a nivel mundial (Gray *et al.*, 2004).

Sedimentos de arroyos

Los sedimentos de arroyos de la región fueron analizados por la empresa minera en los años 80 para investigación de yacimientos minerales. Posteriormente, Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2000) aportan datos en este campo. También nuestro equipo ha realizado muestreos y análisis de este tipo de muestras, centrados en áreas de interés puntual, con datos que se aportan en Gray *et al.* (2004) e Higueras *et al.* (2006). La reinterpretación de los datos de la campaña de la empresa minera en términos medioambientales, llevada a cabo por Cornejo (2005), pone de manifiesto que los valores máximos se detectan a lo largo del río Valdeazogues y en los tributarios que proceden de áreas mineras, como Almadén, Almadenejos o Las Cuevas.

Como se aprecia en la figura 6, en prácticamente todas las muestras analizadas las concentraciones medidas superan el umbral canadiense para la protección de la vida acuática, fijado en 1 mg g^{-1} (Appleton *et al.*, 2006).

Quizás el dato más esperanzador para el futuro en este campo sea el aportado por Berzas Nevado *et al.* (2009) (Tabla 3), que muestra la severa reducción histórica de contenidos en mercurio en este compartimento ambiental desde los años 1974-1977 hasta 2005-2006.

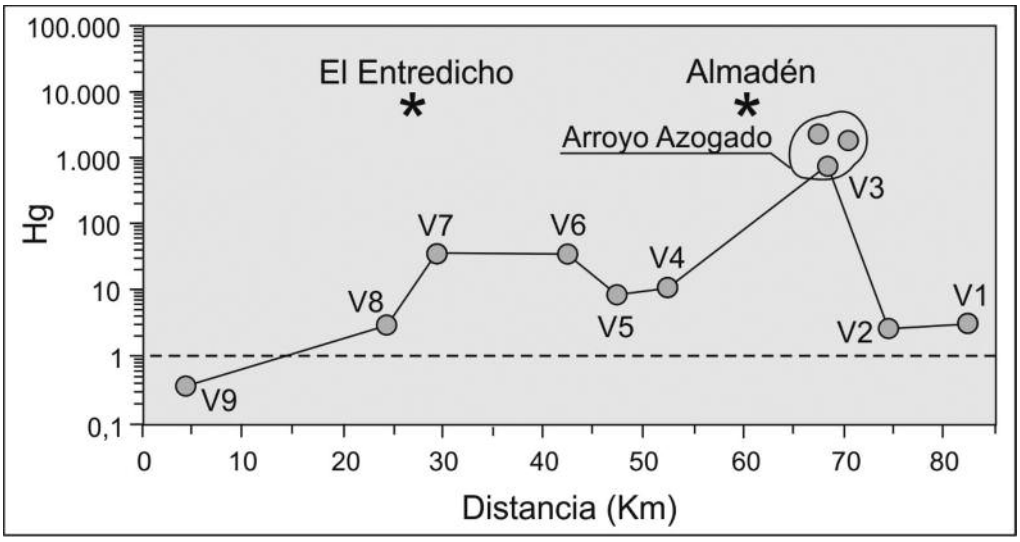

Figura 6. Contenidos en mercurio en los sedimentos del río Valdeazogues a lo largo de su recorrido. Los asteriscos indican la situación proyectada de las minas que se indican. La línea de trazos delimita el umbral canadiense para la protección de la vida acuática. Modificada de Gray *et al.* (2004). Valores en mg g^{-1}.

Lugar de muestreo	1974-1977[a]	1995-1997[b]	2005-2006[c]
V-1	-	5,5±0,7	7,2±0,1
V-2	-	74±2	22±1
V-3	1085±681	107±3	74±4
V-4	203±88	14,8±0,8	13,4±0,9

Tabla 3. Comparación de concentraciones de mercurio total (en µg g^{-1}) en sedimentos de arroyos de la cuenca del Valdeazogues en diferentes momentos. [a]: Media de la fracción menor de 105 µm de sedimentos tomados entre la primavera de 1976, otoño de 1976 y primavera de 1977; [b]: Media de tres determinaciones independientes de la fracción menor de 2 mm de sedimentos tomados en otoño de 1997: [c]: Media de tres determinaciones independientes de la fracción menor de 2 mm de sedimentos tomados en julio de 2006. Tomada de Berzas Nevado *et al*. (2009).

Suelos

En lo que se refiere a datos publicados, corresponden fundamentalmente a los trabajos de Higueras *et al*. (2003), Millán *et al*. (2006), Molina *et al*. (2006), Bueno *et al*. (2009), Martínez-Coronado *et al*. (2010), Llanos (2011) y Llanos *et al*. (2011). La tabla 4 sintetiza los datos aportados por estos trabajos. La tabla muestra una gran variabilidad en los datos aportados. Su análisis en detalle, de acuerdo con los trabajos indicados, pone de manifiesto que en el Distrito se puede considerar un valor de fondo regional del orden de 5 µg g^{-1}, y que valores por encima de 100 µg g^{-1} se pueden considerar como "anómalos", en el sentido de que suelen estar producidos por causas concretas, como pueden ser anomalías geoquímicas locales, áreas de indicios de cinabrio, antiguas áreas en las que se ha llevado a cabo metalurgia, áreas de acopio de materiales de escombrera minera o caminos bacheados con este tipo de materiales, etc. Por su parte, concentraciones por encima de 800 a 1000 µg g^{-1} son ya únicamente propias de áreas mineras con actividad importante. Los valores máximos de la tabla 4 corresponden, en casi todos los casos, a la zona del Cerco Metalúrgico de Almadenejos (CMA), uno de los lugares más contaminados del Distrito, si no el que más, al menos con la información disponible hasta la fecha.

Desde el punto de vista ecotoxicológico, se considera como concentración crítica de un suelo la que se estima como posible causante de efectos tóxicos, y en el caso concreto del mercurio esta concentración crítica está fijada en un umbral entre 0,3 y 5 µg g^{-1} (Kabata-Pendias, 2001). Considerando incluso el valor más alto de este rango, la mayor parte de los suelos del Distrito estarían por encima del umbral crítico. También estarían por encima de la concentración máxima permisible para suelos agrícolas establecida en Reino Unido (1 µg g^{-1}), de la concentración propuesta por la Guía Canadiense de Calidad del Suelo para suelos agrícolas (6,6 µg g^{-1}), e incluso (en el entorno de las áreas mineras) por encima del nivel de intervención holandés de 36 µ g^{-1} (Appleton *et al*., 2006).

En lo que se refiere a especies de mercurio en los suelos, se han llevado a cabo distintos tipos de análisis, entre los que destacamos los de extracción secuencial (Higueras *et al*., 2001; Sánchez *et al*., 2005), extracción pirolítica (Higueras *et al*., 2003), y utilización de radiación sincrotrón (Esbrí *et al*., 2010). La técnica de extracción secuencial pone de manifiesto que, al menos en el perfil de suelo analizado, el mercurio se concentra en las fracciones menos solubles. La extracción pirolítica, por su parte, diferencia fundamentalmente entre la fracción correspondiente a cinabrio y la ligada a la fracción orgánica del suelo, y detecta en las muestras analizadas ratios que van desde 50/50 hasta 70/30 en favor de los contenidos en cinabrio (Higueras *et al*., 2003). Esbrí *et al*. (2010) aplican la técnica de XANES a la diferenciación de especies más o menos solubles, y que por tanto, suponen mayor o menor riesgo ambiental. Las muestras de suelos presentan contenidos bajos a muy bajos en las especies más solubles.

Biota

Los datos de que se dispone sobre contenidos de mercurio en seres vivos del área minera se refieren a plantas (Higueras *et al*., 2004; Millán *et al*., 2006; Molina *et al*., 2006; Martínez Coronado *et al*., 2010) y a organismos acuáticos (Berzas Nevado *et al*., 2003; Higueras *et al*. 2006). Los resultados se sintetizan a continuación.

Los contenidos en mercurio de las plantas estudiadas por nuestro equipo de investigación (cincuenta y tres taxones diferentes) fueron extremadamente variables.

	N	Hg (µg·g^{-1})	Referencia
4 áreas diferentes	67	6-8.889	Higueras *et al*. (2003)
30 localidades	34	0,13-2.695	Molina *et al*. (2006)
Transecto	16	86,5-7.315	Bueno *et al*. (2009)
CMA	16	25-15.900	Martínez-Coronado *et al*. (2010)
CMA, alrededores	35	4-174	Martínez-Coronado *et al*. (2010)
AHR	26	80-3.510	Llanos (2011)
AHR, alrededores	32	8-1.530	Llanos (2011)
LC	55	6-4.153	Llanos *et al*., (2011)
LC, alrededores	36	1-185	Llanos *et al*., (2011)

Tabla 4. Contenidos de mercurio en suelos. CMA: Cerco Metalúrgico de Almadenejos; AHR: Almadén Huerta del Rey; LC: Las Cuevas.

		Por Área		
		Total (n=170)	ALM (n=108)	CLM (n=62)
Género				
Mujeres	n (%)	100 (58,8)	64 (59,3)	36 (58,1)
Hombres	n (%)	70 (41,2)	44 (40,7)	26 (41,9)
Edad				
en años	promedio (sd)	30,9 (17,4)	33,6 (18,8)	26,2 (13,3)
THg				
en µg g^{-1}	promedio (sd) / mediana	2,64 (1,67) / 2,32	2,86 (1,56) / 2,51	2,26 (1,80) / 1,79
Consumo de pescado				
en raciones por semana	promedio (sd) / mediana	2,8 (1,5) / 3	2,8 (1,4) / 3	3,1 (1,6) / 3

Tabla 5. Concentraciones de mercurio total (µg g^{-1}) en muestras de cabello de residentes en Almadén (ALM) y en áreas en un radio de cientos de kilómetros (CLM), con la descripción de las variables de interés por cada área.

Por ejemplo, se encontraron contenidos del metal en raíces desde 0,06 (*Oenanthe crocata*, *Rumex induratus*) hasta 1.095 µg g^{-1} (*Polypogon monspeliensis*). La respuesta de las plantas a las diferentes concentraciones de mercurio en suelo varía en función del taxón y el órgano considerado. Como regla general, los menores contenidos en mercurio se encontraron en los tallos de las plantas, mientras que los mayores estaban tanto en las raíces como en las hojas. Molina *et al*. (2006) describen en detalle el comportamiento bioacumulador de las distintas especies, encontrando diferentes comportamientos, que pueden relacionarse con diferentes fisiologías de las plantas correspondientes respecto a este metal. Como dato a destacar, Martínez Coronado *et al*. (2010) describen contenidos en la planta comestible (y muy apreciada localmente) *Asparagus acutifolius*, espárrago común, de hasta 140 µg g^{-1} en parte aérea y 443 µg g^{-1} en raíces, dentro del recinto metalúrgico de Almadenejos, y en particular en la misma zona en la que se detectan las mayores concentraciones de metilmercurio antes comentadas. Por su parte, Sierra *et al*. (2008a y b, 2009) y Zornoza *et al*. (2010), estudian captación de mercurio por plantas con posibles usos agrícolas, estableciendo que, en función de los contenidos y de la disponibilidad del elemento en el suelo, así como por la capacidad de las plantas en captarlo y redistribuirlo en su interior, en general no se alcanzan altas concentraciones de mercurio en la parte comestible de los cultivos y, por lo tanto, atendiendo a un consumo equilibrado de las especies estudiadas, no dan lugar a dosis tóxicas, salvo en algún caso aislado de alguna especie forrajera en la que intervienen el consumo total de la planta y otros factores a tener en cuenta (Sierra *et al*., 2008a).

Para estudiar las relaciones entre las concentraciones de mercurio en suelos y plantas trabajamos con la hipótesis de que el mercurio acumulado en la planta estaba relacionado con la cantidad de mercurio presente en el suelo (Boening, 2000). Encontramos que las especies vegetales de Almadén podían ser agrupadas en cuatro tipos de acumulación de mercurio (Fig. 7):

- para el tipo 1, Hg_{planta} incrementa con aumentos de Hg_{suelo}, es decir, un caso estricto de $Hg_{planta}=f(Hg_{suelo})$. Los mejores representantes de este tipo de relación fueron *Pistacia lentiscus* (lentisco) y *Quercus rotundifolia* (encina);
- el tipo 2 tiene un comportamiento más complejo: después de una relación inicial lineal, no se observa incremento en Hg_{planta}. Las especies del tipo 2 incluyen *Asparagus acutifolius* (espárrago) y *Cistus ladanifer* (jara pringosa);
- las plantas del tipo 3 no muestran inicialmente incremento alguno en Hg_{planta} hasta que se sobrepasa un umbral. Sobre este umbral, la relación entre Hg_{planta} y Hg_{suelo} resulta ser lineal. Algunas plantas que responden a este patrón son *Cistus crispus* (jarilla) *y Rumex bucephalophorus* (vinagrillo);
- las plantas pertenecientes al tipo 4 son, claramente, las más comunes, y se caracterizan por la ausencia de cualquier relación demostrada entre Hg_{planta} y Hg_{suelo}. Este tipo incluye *Cistus monspeliensis* (jaguarzo) y *Oenanthe crocata* (nabo del diablo).

El cangrejo rojo comestible, *Procambarus clarkii*, puede ser encontrado en ríos y arroyos del distrito minero de Almadén, en los que la población local los pesca y consume. Los valores obtenidos resultan preocupantes, al alcanzar concentraciones en músculo (carne comestible del animal) y hepatopáncreas (la cabeza, con la que habitualmente se cocinan y a menudo consumen los ejemplares), de hasta 9,1 y 26,2 µg g^{-1} respectivamente, valores muy por encima del valor máximo permitido para productos de la pesca por el Reglamento (CE) nº 466/2001 de la Comisión Europea, de 8 de marzo de 2001, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios, de 0,5 µg g^{-1}.

Asimismo, se determinaron contenidos en mercurio en peces del sistema de drenaje del distrito. Los ejemplares de *Chondrostoma polylepis*, una especie fundamentalmente herbívora pero que se alimentan también de pequeños invertebrados, mostraron contenidos promedio en mercurio ligeramente más bajos (1,2 µg g^{-1}),

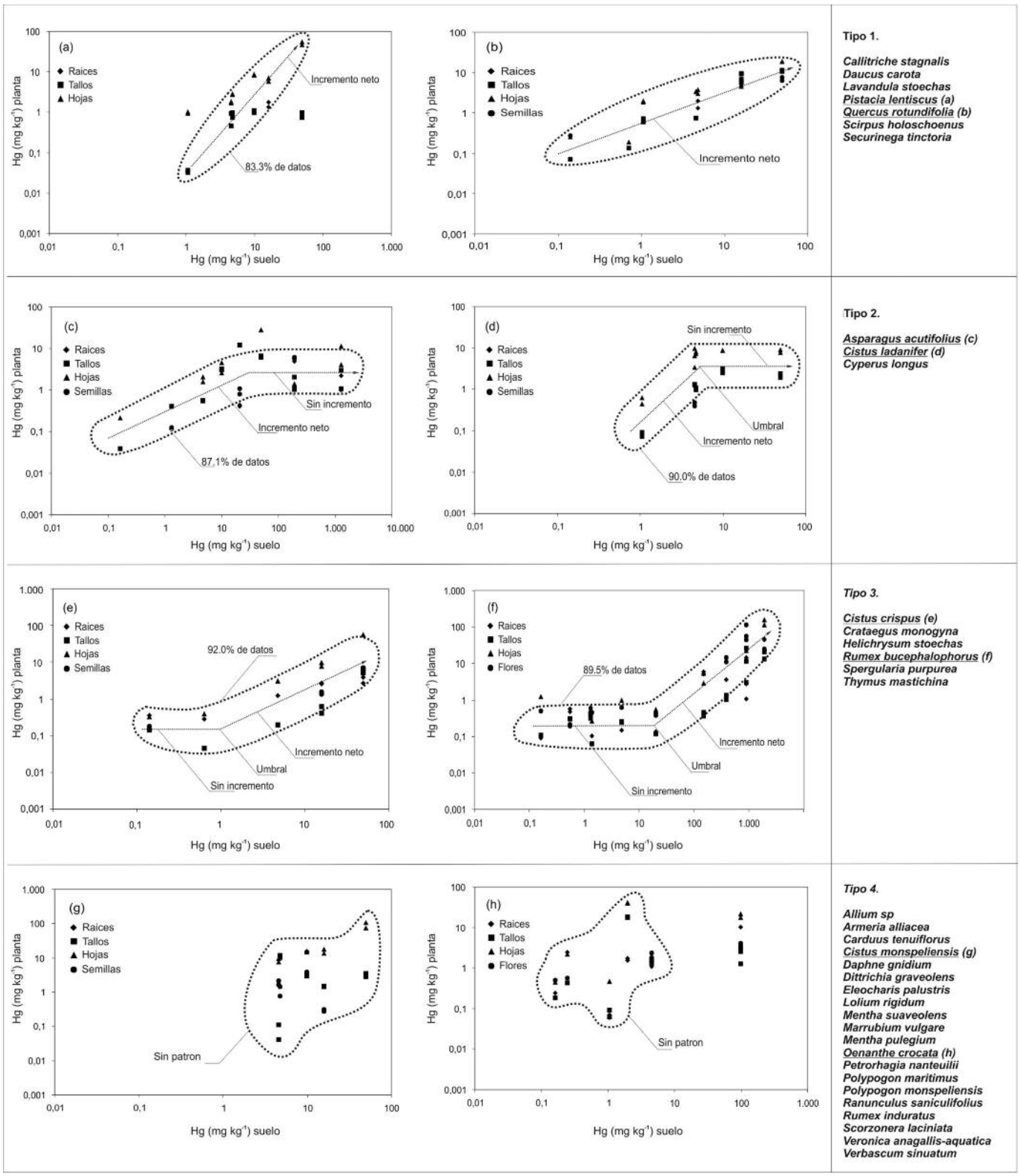

Figura 7. Tipos de acumulación de mercurio en plantas del distrito minero de Almadén y sus taxones asociados. Tomada de Molina *et al.* (2006).

que los ejemplares de *Squalius pyrenaicus* (1,5 μg g^{-1}), una especie cuya alimentación principal proviene de pequeños artrópodos. A su vez estos niveles de mercurio eran menores en promedio a los contenidos en el músculo de los cangrejos de río del distrito (4,1 μg g^{-1}), una especie de alimentación omnívora y que se encuentra en la parte alta de la cadena trófica del río. Estos resultados sugieren que el proceso de biomagnificación puede estar produciéndose en el río Valdeazogues y afluentes, aunque será necesario obtener más datos de todos los organismos involucrados, desde los detritívoros a los omnívoros, para poder asegurarlo.

Los moluscos de río analizados por Berzas Nevado *et al*. (2003) corresponden a bivalvos de agua dulce, que alcanzan concentraciones de entre 1 y 4 µg g^{-1}, con una proporción de metilmercurio del orden del 30%. Afortunadamente estos moluscos no son objeto de consumo humano, al menos en la actualidad, pues también superan el valor máximo permitido antes mencionado de 0,5 µg g^{-1}.

Mercurio en el hombre

Los datos de que se dispone sobre mercurio en seres humanos de la región de Almadén y su incidencia en la salud corresponden a Diez *et al*. (2011), en lo que se refiere a medidas de mercurio en cabello en los habitantes de la región, y a los trabajos de Bofetta *et al*. (1998) y García Gómez *et al*. (2006, 2007a, b y c) sobre incidencia de enfermedades en mineros del distrito y de otros.

El mercurio en cabello es un indicador de la ingesta de mercurio orgánico, ya que éste es excretado en esta forma, entre otras a través del cabello (Phelps *et al*., 1980; McDowell *et al*., 2004; Johnsson *et al*., 2004; Diez, 2009). Sobre esta base, las concentraciones de mercurio en cabello de los habitantes del distrito minero de Almadén no deberían ser, a priori, distintas de las de las áreas próximas, puesto que en Almadén no se puede establecer un consumo de pescado diferenciado respecto al de áreas próximas, y por otra parte, la pesca local no representa una fuente local de alimentos, puesto que se pesca con fines exclusivamente deportivos. A pesar de ello, se hacen patentes mayores concentraciones promedio de mercurio en cabello de los habitantes de Almadén que para el resto de la región de Castilla-La Mancha (Tabla 5). Hemos encontrado también una correlación positiva entre el consumo de pescado y el mercurio de las muestras de cabello, tanto si se considera el grupo en su conjunto como si tomamos cada uno de ellos de forma separada. Cuando analizamos los factores que tienen influencia en el contenido total de mercurio en pelo, encontramos que el lugar de residencia, junto a los factores habituales (sexo, edad y consumo de pescado), aparecen como los más influyentes. De entre estos últimos, solo el consumo de pescado es claramente correlacionable con el contenido en mercurio del cabello humano.

En lo que se refiere a efectos concretos sobre la salud, los trabajos antes citados analizan la incidencia de cáncer, enfermedades cardiovasculares y genitourinarias en los mineros de mercurio de Almadén, sobre la base de datos históricos y del grado de exposición de estos trabajadores a los vapores del elemento (García Gómez *et al*., 2007a). Los análisis ponen de manifiesto la ausencia de un aumento sustancial del riesgo de cáncer en los trabajadores expuestos al mercurio inorgánico (Boffetta *at al*., 1998; García Gómez *et al*., 2007c), pero por otra parte ponen en evidencia que existe asociación entre la exposición a largo plazo al mercurio inorgánico experimentada por los trabajadores de las minas de mercurio y el aumento del riesgo de mortalidad cardiovascular, en particular, del riesgo de muerte por hipertensión y por enfermedad cerebrovascular (García Gómez *et al*., 2007b). También se demuestra que esta exposición provoca un exceso en la mortalidad por enfermedades del aparato genitourinario, en concreto de la mortalidad por nefritis, síndrome nefrótico y nefrosis, cuyo estimado y significación estadística se incrementan al comparar con la población de Castilla-La Mancha (García Gómez *et al*., 2006).

CONCLUSIONES

Los yacimientos de mercurio del distrito de Almadén son la consecuencia de un proceso geológico único a nivel mundial en cuanto a lo que ello implica: la formación de una anomalía geoquímica que ha supuesto la acumulación en un área muy reducida de casi un tercio de las reservas explotables de un elemento singular como es el mercurio.

Los efectos de la actividad minera han amplificado la dispersión de la presencia en el medio ambiente del elemento, de forma que la "anomalía geoquímica" se ha transformado en "contaminación", que implica mayor área afectada y mayores concentraciones del elemento en los compartimentos ambientales afectados.

Los suelos presentan concentraciones de mercurio que superan casi de forma sistemática el umbral de valores críticos de toxicidad de suelos propuesto por Kabata-Pendias (2001); los sedimentos de arroyos alcanzan concentraciones del elemento que representan hasta 880 veces el umbral canadiense para la protección de la vida acuática; las aguas superficiales alcanzan concentraciones que superan sistemáticamente los valores de referencia para vida acuática, y ocasionalmente, en áreas evidentemente contaminadas, los valores límites para aguas potables.

En cuanto a la especiación del mercurio, se ha puesto de manifiesto que a pesar de los altos contenidos en mercurio total en suelo, sedimentos y aguas, una pequeña proporción corresponde a mercurio orgánico, un hecho que limita su transferencia a los seres vivos y su peligrosidad. A pesar de esto, subsisten áreas en el distrito minero con niveles de contaminación en compuestos orgánicos de mercurio considerables, como el cerco metalúrgico de Almadenejos y el arroyo Azogado.

La atmósfera regional presenta concentraciones que actualmente están por debajo de las máximas recomendadas para zonas residenciales, lo que ocurre tanto en Almadén como en Almadenejos.

La presencia de este contaminante en los medios inorgánicos ha implicado su trasferencia a los seres vivos habitantes de los mismos, como ha puesto de manifiesto su presencia en estos seres vivos en concentraciones muy variables, y que llega a ser preocupante en algún caso, como el de los cangrejos de río y los espárragos.

El hombre, cumbre de la cadena trófica, muestra los efectos de la presencia del mercurio de forma poco significativa, al menos según los estudios realizados hasta la fecha: las concentraciones de mercurio en cabello manifiestan una cierta transferencia de especies orgánicas, superior a la del entorno regional. El cese de la minería, por su parte, ha supuesto un importante decre-

cimiento de las enfermedades relacionadas con la exposición laboral al mercurio gaseoso.

Como conclusión más positiva, podemos establecer que, de acuerdo con los estudios realizados, y en particular, de la caracterización de contenidos de mercurio en la atmósfera y en sedimentos de arroyos, el cese de la actividad minera y metalúrgica en el distrito y las labores de remediación llevadas a cabo en la principal escombrera de Almadén han supuesto una importante reducción de estos contenidos. A pesar de esto persisten áreas que necesitarían una actuación inmediata, en especial el cerco metalúrgico de Almadenejos, por los altos contenidos en mercurio total y orgánico de los suelos y residuos de calcinación que aún quedan en el área.

AGRADECIMIENTOS

Los datos aportados en el presente trabajo han sido obtenidos gracias a la realización de diversos proyectos de investigación, financiados tanto por la propia UCLM (Vicerrectorado de Investigación) como por organismos regionales (Viceconsejería de Universidades e Investigación, Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha), nacionales (Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España), e internacionales (Programa LIFE-Environment). A todos ellos, nuestro agradecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

Ábalos, B., Carreras, J., Druguet, E., Escuder Viruete, J., Gómez Puignaire, M.T., Lorenzo Álvarez, S., Quesada, C., Rodríguez Fernández, L.R. y Gil Ibarguchi, J.I. 2002. Variscan and Pre-Variscan tectonics. En: W. Gibbons and T. Moreno, *The Geology of Spain*. The Geological Society, London, 155-183.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1999), Estados Unidos, 01/04/12, http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.html.

Appleton, J.D., Weeks, J.M., Calvez, J.P. y Beinhoff, C. 2006. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. *Science of the Total Environment*, 354 (2-3), 198-211.

Berzas Nevado, J.J., García Bermejo, L.F. y Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C. 2003. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. *Environmental Pollution*, 122 (2), 261-271.

Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C. y Jiménez Moreno, M. 2009. Mercury speciation in the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system: Influence of Almadén (Spain) historic mining activities. *Science of the Total Environment*, 407 (7), 2372-2382.

Boening, D.W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40 (12), 1335-1351.

Boffetta, P., Garcia-Gómez, M., Pompe-Kirn, V., Zaridze, D., Bellander, T., Bulbulyan, M., Caballero, J.D., Ceccarelli, F., Colin, D., Dizdarevic, T., Español, S., Kobal, A., Petrova, N., Sällsten, G. y Merler, E. 1998. Cancer occurrence among European mercury miners. *Cancer Causes and Control*, 9 (6), 591-599.

Bueno, P., Bellido, E., Rubí, J. y Ballesta, R. 2009. Concentration and spatial variability of mercury and other heavy metals in surface soil samples of periurban waste mine tailing along a transect in the Almadén mining district (Spain). *Environmental Geology*, 56 (5), 815-824.

Cornejo, J.A. 2005. *Desarrollo y aplicación de un SIG para el análisis de la distribución de mercurio en la red de drenaje de Almadén*. Proyecto Fin de Carrera, E.U.P. Almadén (Inédito).

Díez, S. 2009. Human Health Effects of Methylmercury Exposure. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 198, 111-132.

Díez, S., Esbrí, J.M., Tobias, A., Higueras, P. y Martínez-Coronado, A. 2011. Determinants of exposure to mercury in hair from inhabitants of the largest mercury mine in the world. *Chemosphere*, 84 (5), 571–577.

Esbrí, J.M., Bernaus, A., Avila, M., Kocman, D., García-Noguero, E.M., Guerrero, B., Gaona, X., Alvarez, R., Pérez-González, G., Valiente, M., Higueras, P., Horvat, M. y Loredo, J. 2010. XANES speciation of mercury in three mining districts - Almadén, Asturias (Spain), Idria (Slovenia). *Journal of Synchrotron Radiation*, 17 (2), 179-186.

Ferrara, R., Maserti, B.E., Andersson, M., Edner, H., Ragnarson, P., Svanberg, S. y Hernandez, A. 1998. Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain). *Atmospheric Environment*, 32 (22), 3897–3904.

García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J.D., Español, S. y Gómez Quintana, J. 2006. Mortalidad por enfermedades genitourinarias en los mineros de mercurio. *Actas Urológicas Españolas*, 30 (9), 913-920.

García Gómez, M., Caballero Klink, J.D., Boffetta, P., Español, S., Sallsten, G. y Gómez Quintana, J. 2007a. Exposure to mercury in the mine of Almadén. *Occupational and Environmental Medicine*, 64 (6), 389-395.

García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J.D., Español, S. y Gómez Quintana, J. 2007b. Mortalidad por enfermedades cardiovasculares en los mineros de mercurio. *Medicina Clínica*, 128 (20), 766-771.

García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J.D., Español, S. y Gómez Quintana,J., y Colin, D. 2007c. Mortalidad por cáncer en los mineros del mercurio. *Gaceta Sanitaria*, 21 (3), 210-217.

Gray, J.E., Hines, M.E., Higueras, P.L., Adatto, I. y Lasorsa, B.K. 2004. Mercury Speciation and Microbial Transformations in Mine Wastes, Stream Sediments, and Surface Waters at the Almadén Mining District, Spain. *Environmental Science and Technology*, 38 (16), 4285-4292.

Higueras, P., Urbina, M., Biester, H. y Lorenzo, S. 2001. Mercury environmental constraints in the Almadén district. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48, 195-200.

Higueras, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J. y Lorenzo, S. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 80 (1), 95-104.

Higueras, P., Molina, J.A., Oyarzun, R., Lillo, J. y Esbrí, J.M. 2004. Identification of the plant-communities and hyperacumulators in mercury contaminated sectors of the Almadén district, Spain. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 51, 103-107.

Higueras, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbrí, J.M., y Lorenzo, S. 2006. The Almadén district (Spain): anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of the Total Environment*, 356 (1-3): 112- 124.

Higueras, P., Esbrí, J.M., Oyarzun, R., Lorenzo, S., Llanos, W., Martínez-Coronado, A., López-Berdonces, M.A. y García Noguero, E.M. 2010. Mercurio en Almadén: desde su origen hasta su incorporación al medio ambiente. En: J. Loredo Pérez (Ed.), *Nuevos retos en la prospección e investigación de los recursos minerales*. Universidad de Oviedo, Oviedo, 273-325.

Holmes, C.D., Jacob, D.J. y Yang, X. 2006. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 33 (20), art. nº. L20808.

Johnsson, C., Sallsten, G., Schutz, A., Sjors, A. y Barregard, L. 2004. Hair mercury levels versus freshwater fish consumption in household members of Swedish angling societies. *Environmental Research*, 96 (3), 257-263.

Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace elements in soils and plants*. CRC press LLC. Boca Raton, 331 pp.

Kurland, L.T., Faro, S.N. y Siedler, H. 1960. Minamata disease. The outbreak of a neurologic disorder in Minamata, Japan, and its relationship to the ingestion of seafood contaminated by mercuric compounds. *World Neurology*, 1, 370-395.

Llanos, W. 2011. *Modelización de las emisiones de mercurio gaseoso a la atmósfera en el distrito minero de Almadén (Provincia de Ciudad Real)*. Tesis Doctoral (Inédito).

Llanos, W., Higueras, P., Oyarzun, R., Esbrí, J.M., López-Berdonces, M.A., García-Noguero, E.M. y Martínez-Coronado, A. 2011. The MERSADE (European Union) project: Testing procedures and environmental impact for the safe storage of liquid mercury in the Almadén district, Spain. *Science of the Total Environment*, 408 (20), 4901-4905.

Lotze, F. 1945. Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen*, 6, 78-92.

Martínez-Coronado, A., Oyarzun, R., Esbrí, J.M., Llanos, W. e Higueras, P. 2010. Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861 AD) and surrounding areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 109 (1-3), 70-77.

McDowell, M.A., Dillon, C.F., Osterloh, J., Bolger, P.M., Pellizzari, E., Fernando, R., Montes de Oca, R., Schober, S.E., Sinks, T., Jones, R.L. y Mahaffey, K.R. 2004. Hair mercury levels in US children and women of childbearing age: Reference range data from NHANES 1999-2000. *Environ Health Perspect*, 112 (11), 1165-1171.

Millán, R., Gamarra, R., Schmid, T., Sierra, M.J., Quejido, A.J., Sánchez, D.M., Cardona, A.I., Fernández, M. y Vera, R. 2006. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment*, 368 (1), 79-87.

Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbrí, J.M. e Higueras, P. 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: One of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health*, 28 (5), 487-498.

Moreno, T., Higueras, P., Jones, T., McDonald, I. y Gibbons, W. 2005. Size fractionation in mercury-bearing airborne particles (HgPM10) at Almaden, Spain: Implications for inhalation hazards around old mines. *Atmospheric Environment*, 39 (34), 6409-6419.

Niosh. 2000. *Niosh pocket guide to chemical hazards*. Diane Publishing, Cincinnati, 500 pp.

NRC (National Research Council). 2000. *Toxicological Effects of Methylmercury*. National Academy Press, Washington, DC, 333 pp.

Peréz-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez Catalán, J.R., Martínez Poyatos, D., Arenas, R., Díaz García, F., Azor, A., Simancas, J.F. y González Lodeiro, F. 2004. La Cordillera Varisca Europea: El Macizo Ibérico. En: J.A. Vera (Ed.), *Geología de España*. S.G.E.-I.G.M.E., Madrid, 21-25.

Phelps, R.W., Clarkson, T.W., Kershaw, T.G. y Wheatley, B. 1980. Interrelationships of Blood and Hair Mercury Concentrations in a North-American Population Exposed to Methylmercury. *Archives of Environmental Health*, 35 (33), 161-168.

Reglamento (CE) 466/2001 de la Comisión, de 8 de marzo de 2001, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. Diario Oficial de las Comunidades Europea del 16 de marzo de 2001.

Rodríguez Martin-Doimeadios, R.C., Wasserman, J.C., García Bermejo, L.F., Amouroux, D., Berzas Nevado, J.J. y Donard, O.F.X. 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 2 (4), 360-366.

Sánchez, D.M., Quejido, A.J., Fernández, M., Hernández, C., Schmid, T., Millán, R., González, M., Aldea, M., Martín, R. y Morante, R. 2005. Mercury and trace element fractionation in Almadén soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381 (8), 1507-1513.

Sierra, M.J., Millán, R., Esteban, E., Cardona, A.I. y Schmid, T. 2008a. Evaluation of mercury uptake and distribution in Vicia sativa L. applying two different study scales: greenhouse conditions and lysimeter experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 96 (2-3), 203-209.

Sierra, M.J., Millán, R. y Esteban, E. 2008b. Potential use of *Solanum melongena* in agricultural areas with high mercury background concentrations. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (6), 2143-2149.

Sierra, M.J., Millán, R. y Esteban, E. 2009. Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology*, 47 (11), 2761-2767.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1992), Estados Unidos, 01-03-12, http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/ntr/ntr.cfm.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1995), Estados Unidos, 01-03-12, http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0370.htm.

Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfelt, Å., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gårdfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F. y Tuncel, G. 2001. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment*, 35 (17), 3019-3025.

WHO. 1971. *International Standards for Drinking Water*. World Health Organization, Geneva, 70 pp.

WHO. 2000. *Air quality guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, Copenhague, 288 pp.

Zornoza, P., Millán, R., Sierra, M.J., Seco, A.y Esteban, E. 2010. Efficiency of white lupin in the removal of mercury from contaminated soils: Soil and hydroponic experiments. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (3), 421-427.