

***Evaluación del riesgo de contaminación de las
aguas subterráneas por metales pesados en
el acuífero de la Plana de Castellón.***

Aplicación al caso del mercurio



- VOLUMEN I. MEMORIA -

Madrid, septiembre de 2007

El presente estudio ha sido realizado por la Dirección de Hidrogeología y Aguas Subterráneas del IGME.

AUTORES DEL DOCUMENTO

Julio López Gutiérrez. IGME - Madrid

Olga García Menéndez. IGME - Valencia

Alicia Molinero García . IGME - Valencia

Bruno Ballesteros Navarro. IGME-Valencia

EQUIPO DE TRABAJO.

Julio López Gutiérrez. IGME-Madrid. Dirección, cartografía, tratamiento e interpretación datos, y redacción del informe.

Olga García Menéndez. IGME-Valencia. Trabajo de campo y redacción del informe.

Alicia Molinero García. IGME-Valencia (Beca de Formación en Proyectos). Trabajo de campo y redacción del informe.

Bruno Ballesteros Navarro. IGME-Valencia. Redacción del informe.

Elisabeth Díaz Losada IGME-Valencia (Beca de Formación en Proyectos). Apoyo a trabajos de campo y gabinete.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. METODOLOGÍA	
2.1. Recopilación bibliográfica.....	4
2.2. Inventario de puntos de agua.....	5
2.3. Inventario de focos potencialmente contaminantes.....	5
2.4. Muestreo de aguas subterráneas, aguas residuales, suelos y agua de lluvia.....	6
2.5. Determinaciones analíticas.....	11
2.6. Tratamiento de datos.....	13
2.7. Cartografía.....	13
2.8. Análisis de la vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación.....	14
2.9. Vulnerabilidad específica.....	15
2.10. Análisis del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio.....	16
3. ANTECEDENTES.....	18
4. MARCO GEOLÓGICO	
4.1. Introducción.....	70
4.2. Estratigrafía.....	71
4.3. Geología estructural.....	78
5. MARCO HIDROGEOLÓGICO	
5.1. Introducción.....	82
5.2. Características hidrogeológicas.....	82
5.3. Calidad del agua subterránea.....	93
6. FUENTES POTENCIALES DE METALES PESADOS EN LA PLANA DE CASTELLÓN	
6.1. Introducción.....	101
6.2. Mercurio natural.....	103
6.3. Mercurio antrópico.....	107
6.4. Fuentes potenciales de mercurio en la Plana de Castellón.....	127
6.4.1. Aguas residuales.....	128
6.4.2. Residuos sólidos.....	182
6.4.3. Actividades industriales.....	235
6.4.4. Indicios mineros.....	241

7. LOS METALES PESADOS EN EL MEDIO	
7.1. Introducción.....	248
7.2. Transporte y retención de los metales.....	255
7.3. El mercurio.....	298
8. CAMPAÑAS DE MUESTREO Y RESULTADOS	
8.1. Introducción.....	401
8.2. Aguas subterráneas.....	401
8.3. Suelos.....	451
8.4. Aguas residuales.....	459
8.5. Interpretación conjunta de resultados.....	462
9. EVALUACIÓN DE LA VULNERABILIDAD INTRÍNSECA FRENTE A LA CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA PLANA DE CASTELLÓN	
9.1. Introducción.....	469
9.2. Concepto de vulnerabilidad.....	470
9.3. Metodología.....	473
9.4. Índice DRASTIC.....	474
9.5. Resultados de la aplicación del método DRASTIC. Análisis de las variables.....	479
9.6. Mapa de vulnerabilidad.....	497
9.7. Índice GOD.....	501
9.8. Análisis comparativo.....	507
10. ANÁLISIS DEL RIESGO DE CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS POR MERCURIO	
10.1. Concepto de riesgo y metodología.....	510
10.2. Hipótesis 1. Análisis de riesgo basado en peligrosidad generada por vertidos de mercurio.....	513
10.3. Hipótesis 2. Análisis de riesgo basado en mercurio de origen geogénico, movilizado por explotación intensiva.	523
10.4. Apéndice. Propuesta de una metodología semicuantitativa conjunta de evaluación del riesgo por contaminación por mercurio en la Plana de Castellón.....	529
11. CONCLUSIONES	
11.1. Aspectos metodológicos.....	542
11.2. Aspectos relacionados con el origen y transporte del mercurio.....	546
11.3. Recomendaciones.....	549
12. BIBLIOGRAFÍA.....	551

ANEXOS.

Anexo I. Cartografía

Anexo II. Análisis de aguas

Anexo III. Análisis de suelos

Anexo IV. Análisis de aguas residuales.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados las aguas subterráneas del acuífero de la Plana de Castellón fue puesto de manifiesto por las altas concentraciones de mercurio que aparecieron en algunos pozos de riego, en el sector meridional de la Plana de Castellón, a finales de los años 90 (entre 5 y 12 $\mu\text{g/L}$). Como consecuencia, distintas entidades relacionadas con la planificación y gestión de los recursos hídricos tomaron la iniciativa de estudiar el problema, en aras de determinar el origen de la contaminación, así como evaluar la magnitud del problema. El resultado de estos trabajos apuntó hacia un origen antrópico de la contaminación, si bien no existe un consenso en cuanto al origen específico-puntual, ni sobre el motivo que originó la llegada del mercurio a la zona saturada del acuífero.

Desde entonces se barajan hipótesis diversas, desde el vertido directo puntual y actual a las aguas subterráneas, hasta la acumulación de mercurio en la zona no saturada por vertidos superficiales históricos con procesos desorción asociados, infiltración de lixiviados de vertederos, o incluso en principio se consideró la posibilidad de un fondo natural de mercurio asociado a las mineralizaciones de cinabrio existentes en las ortocuarcitas del Buntsandstein, que constituyen el acuífero de borde en este sector meridional de la Plana de Castellón.

En el presente proyecto, denominado “Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados en el acuífero de la Plana de Castellón, aplicación al caso del mercurio”, desarrollado desde la Dirección de Hidrogeología y Aguas Subterráneas del IGME y la Oficina de Proyectos del IGME en Valencia, se pretende ahondar en el problema planteado, retomando el camino emprendido por

los organismos y entidades que se enfrentaron por primera vez al mismo, a finales de la pasada década de los años 90 y al comienzo de la actual, con el objeto de aportar la hipótesis más probable sobre el origen de la contaminación, así como evaluar sus consecuencias sobre el acuífero y los posibles receptores de la carga contaminante. Para ello se plantean los siguientes objetivos prioritarios:

- Identificación de los procesos contaminantes y posibles fuentes de aportación de mercurio a las aguas subterráneas.
- Caracterización de los procesos geoquímicos de movilización del mercurio en los sectores de riesgo.
- Análisis y cartografía de riesgos.

Los resultados esperados consisten en identificar la fuente más probable de contaminación, el estado de la situación seis años después de detectar la primera afección a las aguas subterráneas, y sobre todo proporcionar una herramienta que facilite futuras operaciones de gestión o incluso recuperación del acuífero contaminado, como es una cartografía de la vulnerabilidad y un análisis del riesgo de contaminación del agua subterránea por mercurio.

A la vista de la escasez de metodología específica para evaluar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio, se propone un método semi-cuantitativo de evaluación, basado en la superposición ponderada de distintas capas de información:

- Inventario de fuentes potenciales de mercurio
- Vulnerabilidad intrínseca del acuífero
- Factores potenciadores y atenuantes de la contaminación

La metodología propuesta y ensayada constituye la principal aportación del proyecto si bien se encuentra en fase de calibración de los distintos ponderadores empleados.

2. METODOLOGÍA

Este proyecto se ha desarrollado en diferentes fases correlativas. En este capítulo se hace una presentación de las mismas, resumiendo los trabajos realizados.

2.1. Recopilación bibliográfica

En primer lugar se recabo la información existente sobre el estudio de metales pesados en la Plana de Castellón. Para ello, se consultaron los fondos documentales y las bases de datos del propio IGME, la Confederación Hidrográfica del Júcar y la Universitat Jaume I de Castellón.

De manera complementaria se realizó una búsqueda bibliográfica en las bases de datos científicas del CINDOC (Centro de Información y Documentación Científica), utilizando la base de datos ICYT, que recoge los trabajos publicados en publicaciones españolas dentro de los campos de la Ciencia y la Tecnología; así como COMPENDEX y Chemical Abstracts, ambas sobre publicaciones internacionales. Se consultaron artículos fundamentalmente de las revistas: Tecnología del Agua, Revista de Toxicología, Water, Air, and Soil Pollution, Journal of Environmental Quality, Water, Science and Technology, Water Research, Environmental Science and Technology, todos ellas en el fondo documental de la biblioteca del CINDOC, obteniéndose información general sobre el comportamiento de los metales pesados tanto en agua como en suelo, también sobre vulnerabilidad y estudios de riesgo.

Una herramienta de constante uso ha sido internet desde donde se ha obtenido información sobre diferentes temas tratados en el estudio.

Finalmente, ha sido necesario recopilar información sobre el comportamiento de los metales pesados en el medio natural -biosfera, hidrosfera, atmósfera y parte superior de la litosfera- así como las principales propiedades físico-químicas que influyen sobre todo en la especiación y movilidad de los mismos. Debido a la amplitud de la materia tratada, y de acuerdo con los objetivos del proyecto, la búsqueda de información se ha centrado sobre todo en el mercurio.

2.2. Inventario de puntos de agua

Se ha completado el inventario de puntos de agua previo, procedente tanto de las bases de datos del IGME como el elaborado en trabajos, mediante la consulta a diversas entidades y trabajo de campo. Para la actualización de los pozos de abastecimiento se ha obtenido información de la empresa FACSA, mientras que en el inventario de pozos de riego ha sido fundamental la colaboración de las diferentes Asociaciones y Comunidades de riego. Este trabajo se ha complementado, cuando ha sido posible, con la recopilación de las características técnicas-constructivas de cada punto acuífero, obteniendo datos de profundidad, columna litológica, caudales de explotación, descensos producidos, usos del agua, problemas de calidad.

2.3. Inventario de focos potencialmente contaminantes

A partir de la información obtenida en informes previos, desde las páginas Web del Sanejament d'Aigües o de RECIPLASA, y tras la visita a

los diferentes ayuntamientos de la zona, se recabaron datos sobre ubicación de polígonos industriales, vertederos controlados, incontrolados y clausurados, depuradoras de aguas residuales urbanas e industriales, destino de los efluentes de las depuradoras y de los lodos, y plantas de osmosis inversa.

Se visitaron los vertederos, las depuradoras, las plantas de osmosis inversa, y se recorrieron los entornos de los principales polígonos industriales así como los tramos de los barrancos y ríos más problemáticos, con la finalidad de encontrar vertidos no inventariados con anterioridad.

2.4. Muestreo de aguas subterráneas, aguas residuales, suelos y agua de lluvia

En primer lugar se ha realizado una campaña general de muestreo de aguas, a lo largo de toda la Plana, a fin de hacer una caracterización preliminar de la calidad de las aguas subterráneas e identificar las áreas contaminadas. En total se muestrearon 85 puntos entre julio de 2004 y marzo de 2005. Posteriormente, desde julio de 2005 hasta noviembre de 2005 se muestrearon 51 puntos, de los que 41 correspondían con puntos de la primera campaña y se incorporaron 10 nuevos puntos. En total, y a lo largo del proyecto, se realizaron 144 análisis de aguas subterráneas

Para la toma de muestras de agua en sondeos de riego, se puso en marcha la bomba y tras estimar el tiempo de bombeo para purgar el sondeo 5 veces, se procedió a la recolección de la muestra.

En el caso de pozos de gran diámetro, se recogieron las muestras mediante la bajada de un tomamuestras de polietileno atado con cuerda de cáñamo o de nylon.

Las muestras de agua de manantial se tomaron directamente desde el caño de la correspondiente fuente.



Figura 2.1. Tomamuestras utilizado. (Fotografía: Luis Moreno Merino)

En todos los casos las muestras se tomaron en botellas de plástico (polietileno) de un litro, para el análisis de elementos mayoritarios, y medio litro para metales pesados. Las muestras para la determinación de metales pesados se acidificaron con ácido nítrico *suprapur* (2 mL/500 mL

de muestra), como método de conservación y con la finalidad adicional de movilizar la totalidad de los metales presentes en la muestra. Por este motivo, algunas de las muestras no fueron filtradas. De este modo la concentración de metales obtenida corresponde a las fases iónicas, suspendidas y coloidales, es decir metales totales. Sin embargo, cuando interesó conocer la posible existencia de metales en fases suspendidas, se duplicaron las muestras filtrando la segunda muestra de metales (500 mL) mediante el paso forzado del agua a través de filtros *Millipore* de 0,45 micras de luz de malla. En 7 casos, se conservaron los filtros utilizados en bolsas de plástico para muestras de suelo con el fin de ser analizados.

En todos los casos, las determinaciones in-situ consistieron en la medida de temperatura, pH, conductividad y potencial redox, con equipos portátiles convenientemente calibrados mediante muestras patrón.

Se tomaron, además, muestras de efluente de depuradoras de aguas residuales urbanas e industriales, rechazo de una planta de osmosis inversa y lixiviados de vertedero, mediante la recogida directa en las propias botellas de polietileno de 1 litro para almacenamiento de la muestra.

Se tomaron también muestras de suelo y lecho de río en cantidad aproximada de 1,5 Kg, en bolsas de plástico y evitando para su obtención cualquier instrumento de naturaleza metálica. Para ello se practicaron, con azada, catas de 40 cm de profundidad, limpiando posteriormente las paredes y el fondo mediante raspado con útiles de plástico, con la finalidad de eliminar la contaminación por contacto con la azada. Una vez retirado el detrito del raspado se homogeneizó la muestra obteniendo una mezcla de las paredes y el fondo de la cata.

Por último, y con el fin de comprobar el posible aporte atmosférico de metales pesado se tomaron tres muestras de agua de lluvia en tres puntos respectivamente, mediante un dispositivo diseñado a tal efecto. Consiste básicamente en un recipiente de polietileno, 5 L, con una cantidad de 300 mL de agua destilada acidificada con ácido nítrico *suprapur* en cantidad de 5 mL. Para evitar los efectos de la evaporación y prevenir la volatilización de algunos de los constituyentes de la muestra, se añadió parafina con el fin de crear una capa que aislase la muestra.

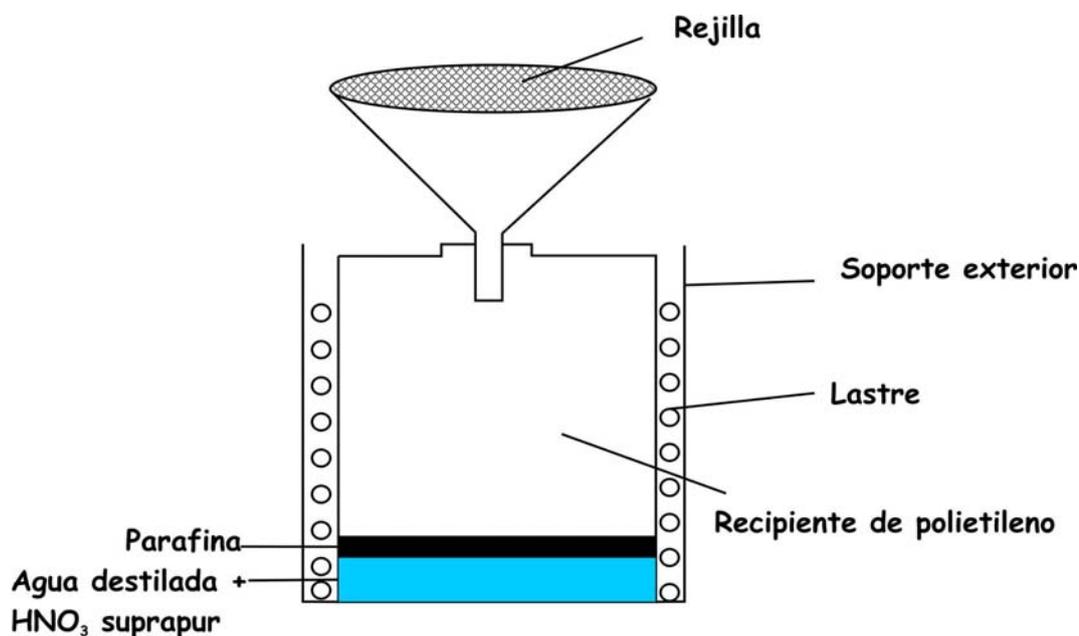


Figura 2.2. Esquema del dispositivo diseñado para el muestreo de agua de lluvia. El agua destilada (300 mL) se acidificó con 5 mL de ácido nítrico *suprapur*. Obsérvese la capa de parafina para evitar la evaporación del agua y la volatilización de constituyentes del agua.



Figura 2.3. Dispositivo de muestreo de agua de lluvia instalado en Miramar-Corraliza



Figura 2.4. Dispositivo de muestreo de agua de lluvia en el embalse de Unión Agrícola

2.5. Determinaciones analíticas

Tanto las muestras de aguas como las de suelos fueron analizadas en el laboratorio del IGME.

En el caso de las muestras de aguas (144 muestras), los elementos mayoritarios se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica con analizador de flujo continuo. Los metales pesados, a excepción del mercurio se analizaron, según las características de cada muestra por absorción atómica o ICP-masas. El mercurio se determinó mediante espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros. En todos los casos se incluyeron los correspondientes blancos del ácido y muestras duplicadas para el blanco del laboratorio.

Con respecto a las muestras de suelos, se recogieron 30. En todos los casos se realizó un análisis granulométrico (tamizado y Sedigraph) PTE-MI-001 y PTE-MI-003, determinación de la materia orgánica mediante valoración con sulfato ferroso amónico del exceso no consumido de dicromato potásico (Método Walkley-Black), determinación de pH mediante potenciometría con electrodo selectivo de pH en una suspensión de agua/suelo en relación 1/25. En 15 de las muestras se determinó el mercurio mediante el siguiente procedimiento:

- Digestión con agua regia.
- Reducción con cloruro de estaño (II).
- Medida por Espectrofotometría de absorción atómica (vapor frío en equipo Varian 220-FS).

En las mismas 15 muestras se determinaron el resto de metales traza excepto mercurio (Ag, As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, V, W, Y, Zn) mediante el siguiente procedimiento:

- Ataque ácido a sequedad ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) y disolución en HCl 10%.
- Medida por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en equipo Varian Vista MPX. El resultado es el contenido total de metales en las muestras.

Se analizaron asimismo 7 de los filtros utilizados para filtrar muestras. En todas las muestras se determinó mercurio siguiendo dos procedimientos distintos. En tres de las muestras (Unión Agrícola 05/529-01, Solach 05/529-02 y San Miguel 05/529-03) se procedió de la siguiente manera:

- Ataque de la muestra con agua regia.
- Adición de permanganato potásico y eliminación de su exceso con clorhidrato de hidroxilamina.
- Medida por fotoespectrometría de absorción atómica, por la técnica de vapor frío con reducción de cloruro de estaño (II), en un equipo Varian 220-FS.

En las muestras El Porvenir 05/402-01, Montalar Embalse 05/402-02, Corral Blanch 05/402-03, Miramar 05/402-04, Unión Agrícola 05/402-05, se siguió el procedimiento que se describe a continuación:

- Ataque de la muestra con agua regia.
- Reducción con cloruro de estaño (II). Medida por espectrofotometría de absorción atómica (vapor frío) en equipo Varian 220-FS.

2.6. Tratamiento de datos

Los resultados de los análisis obtenidos del laboratorio deben ser ordenados e interpretados con la ayuda de técnicas de tratamiento gráfico y estadístico de datos. Las herramientas aplicadas han sido las aplicaciones: Excel, Aquachem v.4.0. El resultado ha sido la elaboración de matrices de correlación entre parámetros analíticos (coeficiente de correlación R^2), interpretación de gráficos de relación entre parámetros, representación gráfica de análisis de aguas en diagramas Piper-Hill-Langenier, representación gráfica de análisis granulométricos de suelos en diagramas triangulares de Feret, perfiles longitudinales de concentración de metales, y elaboración de múltiples mapas de piezometría e isocontenidos en Cl^- y Hg.

2.7. Cartografía

Con la información obtenida se han elaborado mapas temáticos en distintas escalas.

- ✓ Puntos de muestreo.
- ✓ Inventario de focos contaminantes, indicando los metales reconocidos o en su defecto los más probables, de acuerdo con las características de las actividades desarrolladas en cada uno de ellos.
- ✓ Resultados analíticos, tanto de elementos mayoritarios como de metales pesados.
- ✓ Mapas de piezometría.
- ✓ Vulnerabilidad intrínseca del acuífero.

- ✓ Cartografía de riesgo por contaminación de las aguas subterráneas por mercurio.

En los sectores del acuífero donde la densidad de datos es elevada o donde la problemática específica obliga a un mayor detalle, se han realizado cartografías a mayor escala.

2.8. Análisis de la vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación

Se trata de elaborar una zonación del acuífero de la Plana de Castellón tras la aplicación de los métodos paramétricos de evaluación de la vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación DRASTIC y GOD. Se han utilizado ambos métodos por ser apropiados para acuíferos detríticos libres, considerando como hipótesis de partida el vertido de un contaminante universal desde la superficie.

Como resultados se obtienen una serie de mapas temáticos que representan la distribución espacial de diferentes parámetros con influencia en las propiedades intrínsecas del acuífero, a tener en cuenta para la evaluación de la vulnerabilidad, y un mapa de vulnerabilidad intrínseca del acuífero de la Plana de Castellón, obtenido como consecuencia de la superposición de las distintas capas generadas, a las que se aplica un factor de ponderación.

Con estos resultados se ha seleccionado la metodología más apropiada, adaptando el método a las características hidrogeológicas y climáticas propias de la Plana de Castellón por variación de sus ponderadores. Con ello, se pretende posibilitar su aplicación en acuíferos con similares características y situados en un entorno climático-geográfico parecido.

2.9. Vulnerabilidad específica

El análisis de la vulnerabilidad intrínseca de un acuífero frente a la contaminación se considera muy simplista ya que tiene en cuenta la existencia de contaminantes universales. Esta simplificación, que puede ser válida para sustancias muy conservativas no sujetas a procesos físico-químicos y biológicos de atenuación o potenciación a lo largo de su tránsito hacia la zona saturada, se aleja del comportamiento real de sustancias orgánicas complejas y de los metales pesados. La consideración de estos factores atenuantes/potenciadores de la contaminación en el análisis de la vulnerabilidad introduce el concepto de vulnerabilidad específica.

Sin embargo, el conocimiento de estos factores se muestra en muchos casos una labor ardua debido al elevado número de parámetros que intervienen en la movilidad de las sustancias contaminantes, de manera que su completo control pasa por un conocimiento físico-químico estricto de los sistemas implicados (físico-química del acuífero) así como de las posibilidades de especiación de los contaminantes bajo dichas condiciones. Asimismo se precisa conocer la capacidad de retención de la matriz bajo distintas condiciones de concentración de contaminantes, pH, Eh, salinidad, arcillosidad, materia orgánica, etc., para lo cual se debe recurrir a ensayos analíticos. Debido a que esta labor supera los objetivos del proyecto, la vulnerabilidad específica del acuífero de la Plana de Castellón frente a la contaminación por mercurio se tratará como una capa de información dentro de una metodología semicuantitativa de análisis de riesgo que será propuesta. Para ello se consideran como hipótesis de partida la posibilidad de vertidos superficiales como de

inyecciones (vertidos directos e indirectos), y la existencia de mercurio natural en la propia formación que alberga el acuífero pliocuaternario de la Plana de Castellón. Como principal factor atenuante de la contaminación por mercurio se ha considerado el grado de arcillosidad de los materiales que constituyen el acuífero de la Plana de Castellón, como precursor de procesos de adsorción.

2.10. Análisis del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio

Se considera el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas como la probabilidad de que un contaminante alcance la zona saturada de un acuífero. Un análisis simple consiste en hacer una valoración cualitativa del cruce de dos capas de información: vulnerabilidad intrínseca del acuífero frente a la contaminación y la existencia de focos potencialmente contaminantes. Como se ha explicado en el apartado de la vulnerabilidad específica, existen una serie de factores potenciadores y atenuantes de la contaminación que son específicos de cada contaminante pero que pueden tener una importante componente antrópica. A modo de ejemplo, la presencia de cloruros en las aguas subterráneas puede ser el desencadenante que provoque la desorción de ciertas sustancias que se encuentren adsorbidas en la matriz del acuífero y por lo tanto prácticas antrópicas que provoquen su entrada en el acuífero, como la explotación intensiva en acuíferos costeros, puede actuar como un factor de riesgo.

Por ello el método de trabajo consistirá en hacer la mencionada valoración teniendo en cuenta una serie de factores naturales y antrópicos que contribuyen en la existencia de riesgo. Sin embargo, y aunque fuera

de los objetivos iniciales del proyecto, se pretende aportar un método numérico de análisis del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio, basado en el conocimiento de ciertos factores potenciadores y atenuantes de la contaminación por mercurio. En gran medida dicho conocimiento procede de los resultados analíticos (ensayos de retención/ removilización) obtenidos por otros autores. Las bases y el fundamento de esta metodología se presentan como un apéndice en el capítulo 10 de análisis de riesgo.

3. ANTECEDENTES

La presencia de Hg en el agua subterránea del acuífero detrítico pliocuaternario de la Plana de Castellón (masa de agua 080.021 o subsistema acuífero 56.01) se puso de manifiesto en abril de 1998, en las pruebas de puesta en marcha del pozo destinado a abastecer la planta de osmosis inversa de Moncófar. Se alcanzaron valores de 5 µg/L, aunque en análisis realizados en mayo del mismo año presentó una concentración inferior a 0,8 µg/L (CHJ, 1998). Como consecuencia de este hecho, se procedió por parte de los organismos implicados y de la empresa gestora del abastecimiento urbano de Moncófar (FACSA, S.A.), a controlar la presencia de mercurio en otros puntos de abastecimiento.

Trabajos ENCOMENDADOS por la Confederación Hidrográfica del Júcar

La Confederación Hidrográfica del Júcar, encargó a la empresa TEYGE, S.A. un trabajo sobre el *“Análisis previo de la situación de las zonas afectadas por la incorporación de mercurio a las aguas subterráneas, en los municipios de Vall d’Uixó y Moncófar”* (CHJ, 1998). Para ello se realizó en el período de 7-9/5/98 un muestreo general en un total de 66 captaciones situadas en los municipios de Vall d’Uixó, Moncófar, Nules y Burriana. Los resultados obtenidos determinaron la existencia de dos sectores con valores en mercurio disuelto por encima de 1 µg/l, alcanzándose contenidos máximos del orden de 5 µg/l.

Uno de estos sectores coincide con la zona de **la Rambleta**, situado al NE de Vall d'Uixó. En esta zona la contaminación afecta al acuífero detrítico de la Plana de Castellón y al borde oriental del bloque acuífero de la Zorra (borde oriental del subsistema acuífero 56.08 Sierra del Espadán), formado por areniscas del Buntsandstein. La afección de ambos acuíferos se explicó considerando que la cota piezométrica del acuífero triásico, se situaba entre -95 y -110 m s.n.m. y que está en contacto con los materiales detríticos de la Plana del sector de la Rambleta en el que la cota mínima piezométrica se sitúa en -11 m.s.n.m. (9/5/98). Dicho de otro modo, las extracciones en el bloque de La Zorra posiblemente han invertido el flujo subterráneo natural y la afección del mismo podría proceder de una pluma contaminante ubicada en el acuífero detrítico pliocuaternario de la Plana de Castellón.

El otro sector, en el que se midieron concentraciones en mercurio de importancia, está situado en la zona de **Montalar**, en las proximidades del límite meridional supuesto para el acuífero de Vall d'Uixó (56.06.03). La continuidad hidrogeológica de la zona afectada no se estableció de forma clara, debido a la complejidad tectónica de los materiales mesozoicos subyacentes al relleno cuaternario que forman el conjunto denominado acuífero de Vall d'Uixó.

Identificados estos sectores se estableció un sistema de control a fin de estudiar la evolución espacial y temporal de las dos zonas de contaminación existente. Este sistema de control constó de un muestreo sistemático, aproximadamente cada tres días, en cuatro puntos representativos, y de un segundo muestreo general en las zonas afectadas y su entorno (75 pozos en el periodo del 25/5/98 al 2/6/98).

En el sector de la Rambleta se estudiaron de forma sistemática dos pozos: Unión Agrícola y Rambleta 5, y otros dos en el sector de Montalar: Corral Blanc y Montalar Embalse. Desde el punto de vista espacial se observó que la zona afectada en el sector Montalar, experimentó un incremento en su extensión superficial, comparando la primera y la segunda campaña de muestreo, si bien se produjo una disminución global de las concentraciones de Hg, salvo en el pozo Corral-Blanc donde se mantuvo prácticamente constante. En el otro punto de control, Montalar-Embalse, se observa el descenso de la concentración.

La disminución en los valores de concentración y la mayor dispersión de la zona afectada se relaciona con el hecho de en el segundo muestreo, a diferencia del primero, se estaban realizando bombeos para riego. En cuanto a la constancia de la concentración en el pozo Corral Blanc se considera un foco emisor del contaminante próximo y casi continuo.

En la zona de la Rambleta se apreció también una mayor extensión en el segundo muestreo. Su forma sugirió la presencia de un foco contaminante discontinuo en el tiempo. La evolución temporal en los puntos de control también mostraba picos de concentración.

Por otra parte, a partir de los análisis de los lodos de la depuradora urbana de Moncófar y Vall d'Uixó, se consideró que se estaban produciendo vertidos de aguas residuales industriales con elevados contenidos en Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni y Hg a los colectores de aguas residuales urbanas de ambas poblaciones. En el caso concreto del Hg, los lodos de la depuradora de Moncófar presentaron durante el primer y segundo semestre de 1996 un contenido en Hg de 30.940 $\mu\text{g/L}$, aumentando la concentración durante el año 1997 hasta 93.400 $\mu\text{g/L}$.

Los datos disponibles sobre los lodos de la depuradora de Vall d'Uixó, correspondientes al año 1997, mostraron también un aumento creciente del contenido de mercurio pero los valores eran mucho más bajos que en el caso de Moncófar. Así en el primer semestre de ese año se midieron 3.960 $\mu\text{g/L}$ y en el segundo semestre 5.550 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, un dato analítico constató un vertido ilegal a esta depuradora, correspondiendo a un análisis realizado sobre una muestra de agua residual de entrada a la depuradora tomada el 7/5/98, cuyo contenido en Hg total ascendía a 85 $\mu\text{g/L}$.

En cuanto a otros metales pesados, los análisis de los lodos de ambas depuradoras, indicaban importantes cantidades de Cd, Cr, Pb, Zn y Ni.

Finalmente, en el vertedero de Vall d'Uixó, el día 14/5/98, se tomaron muestras lixiviado en dos sectores diferentes del mismo, encontrándose una concentración de Hg total de 34,8 y 9,8 $\mu\text{g/L}$. Se consideró que a través de las formaciones permeables situadas en el cierre del vertedero, y aguas abajo en la cabecera del barranco del Belcaire, pudieran introducirse los lixiviados a través del fondo de valle cuaternario, fundamentalmente en épocas de lluvias, e incorporar parte de su carga contaminante a la zona Montalar.

Trabajos encomendados por la empresa FACSA

Completando estos trabajos, la empresa FACSA estableció un convenio con la Universitat Jaume I de Castellón para llevar a cabo un estudio sobre el origen y la evolución de la contaminación por mercurio y

sobre la existencia de otros posibles contaminantes, pero no sólo en el sector sur de la Plana de Castellón sino en todo el acuífero. Los trabajos realizados se sintetizaron en el *Estudio sobre la presencia de metales pesados en el sector meridional del acuífero de la Plana de Castellón* (UJI, 1999).

En este trabajo, se llevó a cabo una campaña general de muestreo extendida a toda la Plana con la intención de caracterizarla hidroquímicamente, así como de identificar las áreas contaminadas y su grado de afección. Se tomaron 202 muestras de aguas, pertenecientes en su mayoría a pozos y a algunos manantiales o aguas superficiales; en estas muestras se realizaron análisis químicos convencionales y de cinco metales (Hg, Zn, Cd, Cr y Pb) y boro. Parte de las muestras, se recogieron en los acuíferos de borde, cerca de las zonas más contaminadas, para establecer alguna posible correlación entre los diferentes acuíferos.

Además de esta campaña general, posteriormente, se hicieron otras enfocadas al control de las áreas más afectadas por la contaminación de Hg, generalmente situadas en la parte meridional de la Plana, aunque también se incluyeron manantiales y pozos de Sierra de Espadán para investigar la posible existencia de Hg natural.

Finalmente, para caracterizar los posibles focos contaminantes, se tomaron muestras a la entrada y salida de ciertas depuradoras, así como de los lodos que se originan; muestras de lodos industriales o residuos presentes en vertederos y de los cuales se sospechó que pudieran ser materiales contaminantes; se recogieron varias muestras de agua y lodos a lo largo del río Belcaire; y muestras de suelos de áreas con diferente

contaminación con el objetivo de realizar ensayos de laboratorio de absorción de Hg.

Los datos obtenidos de las muestras de agua manifestaron una compleja distribución geográfica del metal, apareciendo junto a pozos con altas concentraciones de mercurio otros en los que este metal no aparece o lo hace en baja concentración, así como puntos aislados con altas concentraciones de mercurio y en general se observa la imposibilidad de extrapolación de valores ni siquiera en puntos próximos.

Por otro lado, la aparición de mercurio se vio limitada a la zona sur de la plana, al sur de las poblaciones de Nules y Villavieja, quedando la zona Norte y a excepción de cinco puntos (con concentraciones entre 0,1-0,3 $\mu\text{g/L}$), libre de mercurio.

Al igual que en el informe previo se distingue La Rambleta como una gran zona con contaminación importante, de manera similar que otros cinco puntos situados en la zona denominada Montalar-Corral Blanc, en Chilches, Almenara y Villavieja. También se diferencia una zona de contaminación moderada (0,2 y 0,6 $\mu\text{g/L}$) situada en los alrededores de Vall d'Uixó (siete), Nules (uno) y Villavieja (uno).

Se intentó establecer algún tipo de relación entre el mercurio y otros iones a fin de establecer algún comportamiento especial o alguna asociación hidrogeoquímica. Sin embargo, no se observaron relaciones biyectivas entre el mercurio y el resto de los iones, aunque sí se advierte que los pozos que tienen valores de mercurio elevados tienen altas concentraciones de algunos iones. Así se observa que para concentraciones de cloruro inferiores a 400 mg/L las concentraciones de mercurio son menores a 1 $\mu\text{g/L}$ y a razón de un aumento en las cantidades de cloruro los niveles de mercurio tienden a ser mayores, a

pesar de que también existan pozos con mucho cloruro y con bajas concentraciones de mercurio. Algo semejante se observa para el calcio, el magnesio o el sodio, siendo menos evidente para el resto de iones. Las mismas conclusiones se obtuvieron, en la representación del mercurio frente a la suma de todos los iones, los pozos con baja salinidad tienen bajas concentraciones de mercurio, y los que tienen mayor concentración de metal suelen estar salinizados.

De los iones estudiados, dos merecieron especial atención: los sulfatos, debido al enriquecimiento del agua en este componente por los flujos regionales del Espadán; y los cloruros, cuyo enriquecimiento está ligado al proceso de intrusión marina. Estos dos iones caracterizan las aguas del sector sur de la Plana como cloruro-sulfatada. Por esto, se realizaron gráficos en función de las relaciones entre cloruros y sulfatos; se observa que el mercurio aparece sólo en aguas cloruradas ($\text{Cl}^-/[\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}] > 0.5$), mientras que en las aguas sulfatadas es casi inexistente, además el aumento en el ión cloruro trae consigo un mayor número de pozos contaminados y una tendencia a mayores concentraciones del metal.

También se consideró el posible origen natural del mercurio. Mineralizaciones de galena y cinabrio han sido descritas en la Sierra de Espadán, en las localidades de Alfondiguilla, Algimia de Almonacid, Artana, Azuébar, Bejís, Betxí, Eslida, Matet, Torralba del Pinar y Chóvar, por tanto se considera la existencia de una concentración de fondo o *background* de mercurio de origen natural procedente del lavado de las mineralizaciones y se realizó una campaña de muestreo en pozos y manantiales situados en la sierra del Espadán y más concretamente en localidades próximas a la zona de la Rambleta. En todos los casos la concentración de mercurio estuvo por debajo del límite de detección. Sin

embargo, se señala que son aguas de mineralización débil en la mayoría de los casos y afloran en forma de manantiales, de lo que se deduce que son aguas de corto recorrido y escasa capacidad de cargarse en elementos como el mercurio.

Además, se trató la relación entre la presencia de mercurio y los focos de contaminación. Para ello se inventariaron y caracterizaron los posibles focos contaminantes en la mitad meridional de la Plana de Castellón, distinguiéndose cuatro grandes grupos de focos: las aguas residuales, el río Belcaire, los vertederos de residuos sólidos urbanos y las industrias.

El río Belcaire se individualizó como foco específico debido a la alta carga contaminante que soportaba. En junio de 1998 se recogieron muestras de aguas y lodos en un punto del río situado frente a la fábrica de Roca (B1), los resultados (tablas 3.1 y 3.2) mostraron una elevadísima concentración de cromo (18 mg/L en el agua y 13.4 g/Kg en el fango), así como cantidades apreciables de plomo y zinc. El mercurio en el agua estaba presente en 5 µg/L (1.23 mg/Kg en fango).

Posteriormente se recogió otra muestra del río en un punto situado aguas arriba del anterior (B8*) y sólo se encontró boro y pequeñas concentraciones de resto de metales.

A partir de estos resultados se puso de relieve que la calidad del agua del río Belcaire era muy variable. Con objeto de conocer esta distribución se realizó una campaña consistente en el muestreo de aguas y sedimentos a largo del cauce, desde el barranco de San José hasta la desembocadura en Moncófar.

Los puntos B3, B4 y B5 son arquetas de aguas residuales urbanas de Vall d'Uixó cuyas conducciones presentaban en distintos tramos

pérdidas que eran rápidamente infiltradas en el lecho del río Belcaire. El punto B6 correspondía a la salida de un colector situado junto a la depuradora Imepiel, situada en el polígono industrial Imepiel en el que se ubicaban una serie de fábricas de curtidos, calzados y cartones. El B8 se sitúa aguas abajo del B6, el agua se recogió de un colector que vierte directamente a él. Los puntos B7, B9, B10 y B11 se recogieron en el lecho del río.

Los análisis muestran que la propia agua residual urbana transportaba grandes cantidades de metales pesados (B3, B4, B5). En las muestras de agua del punto B6 se hallaron valores muy altos de Hg, Zn y Cr; las concentraciones de metales en los lodos del río delatan una contaminación de Cd no detectada en el agua así como el importante aporte de Cr de este colector. En el punto B7 disminuye la concentración de todos los metales pesados en los lodos, lo cual enlaza con la ausencia de vertidos en el tramo comprendido entre éste y el punto B6.

Los valores de todos los metales en los lodos (a excepción del Cr) aumentan al llegar al punto B8 (colector), llegando a tener mayores concentraciones que en el B6. En los análisis de agua también se produce este aumento.

Entre los puntos B10 y B11, tramo del río comprendido entre Cartonajes Europa y la desembocadura al mar, el río sufre un aumento de su carga contaminante, creciendo las concentraciones de los lodos en Hg, Zn y Pb.

Tabla 3.1. Análisis de muestras de agua a lo largo del cauce del río Belcaire (Universidad Jaime I de Castellón – FACSA)

Río Belcaire (µg/L)	B1	B3	B4	B5	B6	B6 ⁺	B8 ⁺	B8	B9	B11
B	< 200	670	2.590	2880	< 200	< 200	850	820	820	< 200
Hg	5	3	2	17	30	< 1	1.2	30	13	< 1
Zn	340	< 20	40	100	< 20	120	30	390	40	30
Cd	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	<10	< 10	< 10	< 10
Cr	18.010	< 10	< 10	< 10	< 10	60	<10	24.290	480	< 10
Cr-VI	15.690	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	340	< 80	< 80	< 80	< 80	< 80	<80	< 80	< 80	< 80

Tabla 3.2. Análisis de muestras de fango a lo largo del cauce del río Belcaire (Universidad Jaime I de Castellón-FACSA)

Río Belcaire (mg/Kg)	B1	B6	B7	B8	B9	B10	B11
B	< 40	< 40	< 40	< 40	108	576	174
Hg	1,23	2,1	1	4,4	4,2	0,6	20,9
Zn	365,2	124	122	354	580	200	830
Cd	< 0.2	1,4	0,9	3,4	3,9	4,5	3,1
Cr	13404	12.792	12.040	7.686	6.163	3.684	88
Cr-VI	12414	12.609	11.503	7.596	6.073	3.669	86
Pb	433.8	< 16	< 16	425	61	22	83

Aunque en el informe se señala que no se tienen evidencias que indiquen con seguridad el origen de la contaminación en esta zona, se considera que probablemente esté relacionada con la actividad industrial que se desarrolla en Vall d'Uixó y con el río Belcaire, al cual llegan residuos industriales.

La actividad en Vall d'Uixó se remonta a los años 30, señalándose que las aguas residuales de una de sus principales industrias (del sector del curtido) eran vertidas directamente al río, que ha recibido durante años la entrada de metales. Estos metales han estado circulando río abajo, acumulándose en sedimentos y aportando pequeñas cantidades al acuífero. La baja velocidad de infiltración en el acuífero detrítico explicaría que la aparición de Hg en pozos no haya tenido lugar hasta pasadas varias décadas. La migración del mercurio a lo largo de la distancia que separa la Rambleta del meandro del río Belcaire donde se recogieron las muestras B9 y B10 sería forzada a causa de la fuerte extracción que sufre el acuífero en este sector. Por otra parte, la salinización del agua, posibilitaría la formación de compuestos de mercurio mucho más solubles y aceleraría la llegada de éste al acuífero.

La complejidad hidrodinámica y la heterogeneidad del acuífero intervendrían en el reparto del mercurio por los diferentes pozos y explicaría que algunos pozos presenten altas concentraciones de metales, mientras otros, relativamente cercanos a los primeros, presenten bajos niveles.

Al contrario a lo que se comenta en el informe de la CHJ, no se considera que los niveles de mercurio encontrados en los pozos de la zona denominada Miramar se deban a una inversión de flujo desde la Rambleta, ya que de ser así las facies químicas deberían ser similares.

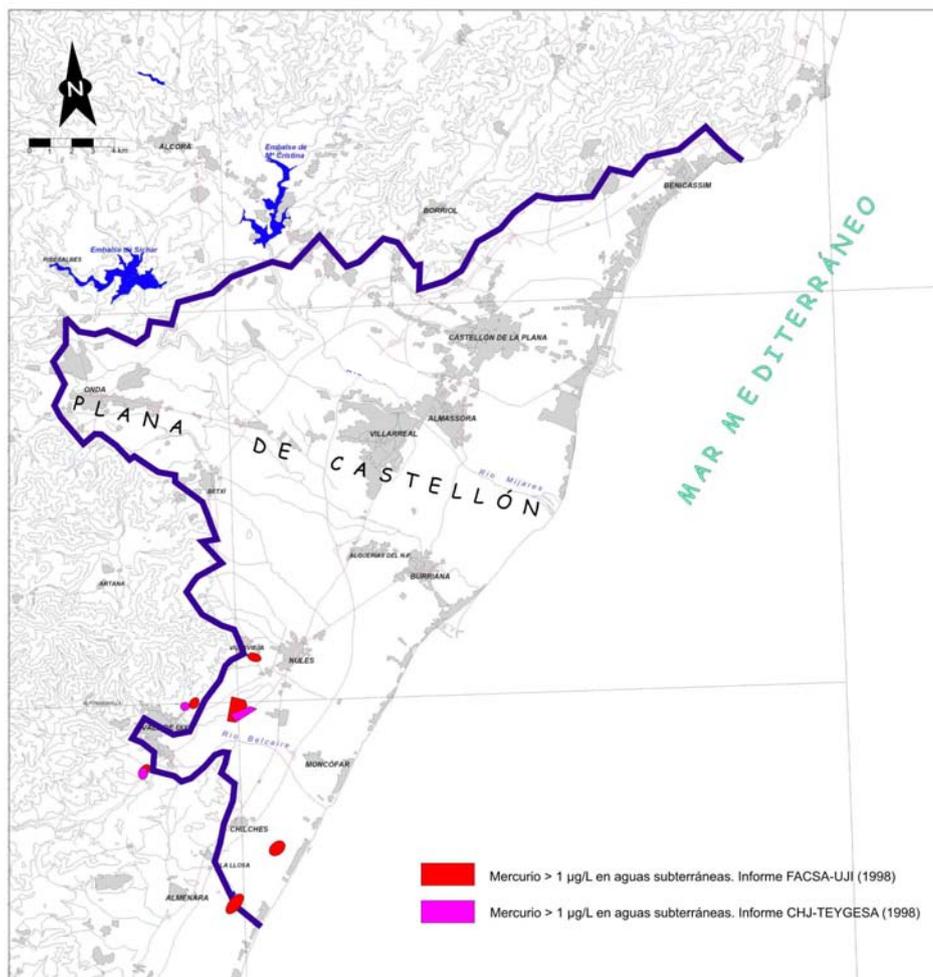


Figura 3.1. Zonas donde se detectaron valores elevados de mercurio en las aguas subterráneas en los informes de FACSA-UJI (1998) y CHJ-TEYGESA (1998). Nótese la existencia de zonas fuera del acuífero de la Plana de Castellón.

Trabajos del IGME relacionados con contaminación industrial en la Plana de Castellón

Anteriormente a estos dos informes y dentro del contexto del intenso crecimiento que experimentó el sector cerámico de la provincia de Castellón a finales de la década de los ochenta (el ejercicio del año 1988 se calificó como “histórico”) y por tanto, del aumento en la generación de unos residuos que poseen una importante carga de metales pesados y cuya gestión se mantuvo siguiendo los sistemas tradicionales de vertido (vertidos a cauce público, inyecciones en pozos abandonados, balsas no impermeabilizadas, vertederos de residuos sólidos incontrolados), el Instituto Tecnológico Geominero de España en colaboración con la Conselleria d’ Indústria, Comerç i Turisme de la Generalitat Valenciana, decidió promover la realización de un estudio con el fin de evaluar la situación y definir las eventuales medidas de actuación a fin de proteger la calidad de las aguas subterráneas. Desgraciadamente para los fines del presente proyecto, en este trabajo no se hicieron determinaciones de mercurio.

El estudio se llevo a cabo en dos fases: “*Estudio piloto del comportamiento de los metales pesados en la contaminación de las aguas subterráneas en la Plana de Castellón*” de 1990; e “*Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano. Situación actual, tendencias y medidas correctoras*” de 1991.

En la primera fase, se abordó la contaminación de las aguas subterráneas debido al vertido indiscriminado de los residuos procedentes de la industria cerámica en Castellón, con la meta fundamental de establecer una relación causa-efecto. En concreto el estudio se propuso alcanzar cuatro objetivos básicos: determinación de la naturaleza y volumen de los residuos; análisis del sistema actual de

eliminación; evaluación del impacto sobre las aguas subterráneas y proposición de soluciones alternativas; materializándose en la ejecución de 5 volúmenes: (I) La industria cerámica: procesos de producción y generación de residuos; (II) Características hidrogeológicas e hidroquímicas del área de estudio; (III) Evaluación del potencial contaminante en la zona de estudio; (IV) Obtención e interpretación de resultados; (V) Establecimiento de un plan de actuaciones concretas.

Se definieron una serie de áreas de riesgo (volumen II), considerando para su selección y delimitación una serie de factores: el agente que posiblemente contamina, el foco origen, el vehículo difusor y el medio receptor. Siguiendo este criterio, los dos primeros factores aconsejaron la selección de las áreas de mayor concentración en industrias contaminantes, mientras que los dos restantes factores señalaron las relacionadas con los embalses de Sichar y M^a Cristina, y el entorno del río Mijares.

Las áreas seleccionadas fueron:

a) Alcora-Embalse de M^a Cristina-San Juan de Moró

Las industrias se alineaban siguiendo la carretera Alcora-Castellón hasta poco después de cruzar el embalse de M^a Cristina, así como a lo largo de aproximadamente 1 Km de las carreteras Alcora-Onda y Alcora-Ribesalbes.

Se consideró que todas estas industrias se sitúan sobre los materiales terciarios de tipo predominantemente arcilloso (la mayor parte de las fábricas de cerámica extraen arcillas de canteras emplazadas en el Terciario) y de naturaleza poco permeable.

Los procesos de contaminación seguirían dos mecanismos diferentes:

- Escorrentía superficial, a través de barrancos y del río Alcora hacia el embalse de M^a Cristina, que se constituye en primer receptor. A partir de ahí pasa de forma indirecta al acuífero de la Plana, bien por filtraciones del embalse hacia los materiales cretácicos permeables y de éstos hacia el Pliocuaternario, o bien por canales que distribuyen el agua para atender la demanda agrícola cuyos excedentes de riego se infiltran hacia el acuífero de la Plana.
- Infiltración directa por percolación hacia el acuífero terciario y de aquí por transferencia lateral subterránea hacia las calizas cretácicas y al Pliocuaternario.

b) Ribesalbes

Como en el caso anterior, la mayor parte de los focos de posible contaminación se emplazan sobre depósitos terciarios. Sin embargo en este caso se señala la proximidad del río Mijares, al embalse Schar y al contacto con las calizas permeables del Cretácico Superior. La difusión de sustancias contaminantes sigue el mismo mecanismo, tanto subterránea como superficialmente, pero el recorrido es en este caso mucho más corto y, por tanto, menor la capacidad de autodepuración y mayor el riesgo. Los aspectos más significativos relacionados con la posible migración de contaminantes se resumen de la siguiente manera:

- La proximidad del contacto con el Cretácico superior supondría que las aportaciones laterales desde el acuífero terciario son casi inmediatas. A partir de aquí la transmisión

subterránea en el acuífero cretácico sería más compleja. Por un lado, se vería retrasada en el sentido vertical debido a la presencia de formaciones impermeables o poco permeables situadas estratigráficamente debajo del Cretácico superior. Además, la disposición tectónica de bloques favorecería la conexión hidráulica lateral entre diferentes bloques de naturaleza permeable.

- La entrada lateral al Pliocuaternario se efectúa por el límite oeste de La Plana y a mayor distancia de la costa y de la zona de concentración de pozos, que en el caso de Alcora-M^a Cristina.
- El circuito seguido por la escorrentía superficial sería corto hasta el embalse de Schar: barrancos próximos, río Mijares y la propia cola del embalse. Desde éste hasta La Plana el mecanismo es exactamente igual que en el caso de M^a Cristina, incluyendo la salida por los canales de riego. Se destaca la naturaleza muy permeable de los materiales jurásicos sobre los que se asienta la cerrada de Schar, y las pérdidas por infiltración, considerablemente más elevadas que en el de M^a Cristina. También se señala la proximidad al embalse, del vertedero de Mas Vell.

c) Onda-Bechí-Villarreal, Villarreal-Castellón y Nules.

Estas tres áreas de concentración de industrias se asientan sobre La Plana de Castellón propiamente dicha. En las dos primeras zonas, las industrias se situaban a lo largo de la carretera, mientras que en el tercer caso existía una concentración alrededor del núcleo urbano.

Los puntos de vertido de las citadas industrias suelen situarse en pequeños barrancos que confluyen hacia el río Mijares, Seco o

Belcaire, cuyos depósitos de fondo de rambla o aluviales tienen una permeabilidad más elevada que la media del resto del Cuaternario. Se consideró por lo tanto que las posibles sustancias contaminantes seguirían dos caminos diferentes:

- Infiltración directa al acuífero favorecida por la elevada permeabilidad superficial. La franja situada al oeste de Castellón, Bechí, y Nules se situaba en un área de depresión piezométrica importante, especialmente en época de bombeo intensivo. Los pozos de esta zona, al provocar la depresión por bombeo, serían los receptores de la eventual contaminación.
- Escorrentía superficial en los barrancos y ríos que constituyen también puntos de vertido.

d) Embalses de M^a Cristina y Schar

Como ya se ha comentado, actuarían como receptores de la probable contaminación procedente de los puntos de vertido de las zonas de Alcora y Ribesalbes. Por otra parte, al encontrarse entre los acuíferos terciario y mesozoico, actuarían también de difusores de la contaminación.

El agua sigue dos caminos para llegar a los embalses de Schar y M^a Cristina:

- La escorrentía superficial procedente de barrancos y puntos de vertido próximos, se diluiría en los embalses con aguas del resto de las cuencas de recepción de los ríos Alcora (en M^a Cristina) y Mijares (en Schar), sensiblemente mayores que las procedentes de los alrededores de Alcora y Ribesalbes.

- El flujo subterráneo del acuífero terciario, que con mayor carga piezométrica, circula hacia los embalses además de conectarse hidráulicamente con el acuífero cretácico-jurásico.

La salida del agua de los embalses seguiría asimismo dos caminos:

- Hacia los canales de riego cuyo destino final es La Plana de Castelló, y directamente hacia el río Mijares.
- Por infiltración, en las zonas de presa fundamentalmente, hacia el acuífero cretácico (M^a Cristina) o jurásico (Sichar). Las mayores aportaciones del río Mijares y la mejor permeabilidad de las calizas jurásicas sobre las que se apoya la presa del Sichar, producirían mayores infiltraciones de éste frente al de M^a Cristina.

e) Río Mijares

A partir del embalse de Sichar, el río Mijares entra en La Plana de Castellón después de atravesar, a lo largo de unos 2,5 Km un afloramiento mesozoico. A la altura de Villarreal se le une la rambla de la Viuda, que parte del embalse de M^a Cristina. La diferencia entre la cota del río y la superficie piezométrica del acuífero, hace que, generalmente, el río Mijares se encuentre hidráulicamente “colgado” por encima del nivel piezométrico, constituyendo una línea de recarga, que se puede ver incrementada por los efectos de depresión del acuífero debido a bombeos importantes en épocas de riego en la proximidad del cauce.

Además el río Mijares sería receptor de los excedentes procedentes de las zonas descritas como áreas de riesgo (excepto el área de Nules, cuya escorrentía vierte hacia el Belcaire). Esta relación, en algunos casos indirecta (Alcora, Ribesalbes), a través de los

embalses, con el consiguiente proceso de dilución y en otros casos directa (Onda-Villarreal y Villarreal-Castellón).

También se dedicó un apartado al estudio del riesgo en la que se encontraban los abastecimientos a las poblaciones, ubicados en estas zonas (Volumen II). Los factores que se consideraron fueron: la proximidad a las zonas de vertido, las áreas de mayor concentración de industrias cerámicas; la influencia de alguna de las vías preferentes en el transporte de contaminantes y la proximidad a las áreas de depresión piezométrica localizadas en la Plana. Se seleccionaron un total de cinco abastecimientos (tabla 3.3), y sus respectivas áreas de entorno:

Tabla 3.3. Evaluación de riesgo en relación con abastecimientos a partir de aguas subterráneas. (IGME, 1990)

1. Abastecimiento Castellón de la Plana:		Diez pozos y sondeos, situados en las inmediaciones de la carretera de Castellón a Alcora.
Contexto:	Concentración de industrias cerámicas y proximidad de acuíferos calcáreos sometidos a infiltraciones del embalse de M ^a Cristina.	
Riesgo:	No se estimó alto, debido a la gran profundidad que alcanzan los sondeos, todos ellos, excepto el A-35, superan los 65 m. El A-35, de 25 m de profundidad, al encontrarse alejado de instalaciones potencialmente contaminantes, se consideró que no estaba sometido a riesgos inmediatos.	
Análisis:	No revelaron indicios de afección por metales pesados.	
2. Abastecimiento Villarreal-Almassora:		Siete sondeos, el A-9, A-20, A-21 y A-40 son sondeos con profundidades entre 50 y 90m que captan el acuífero pliocuaternario.
Contexto:	Concentración de industrias en el entorno de ambas poblaciones y proximidad de los sondeos a las mismas; proximidad del río Mijares, vía preferente de transporte de contaminantes en la recarga del acuífero pliocuaternario.	
Riesgo:	Medio-elevado.	
Análisis:	No indicaban indicios de afección.	
3. Abastecimiento Alcora:		Tres sondeos y dos manantiales.
Contexto:	Características y situación geográfica de las captaciones no facilitan la llegada de contaminantes.	
Riesgo:	Bajo.	
4. Abastecimiento Betxí:		Tres sondeos.
Contexto:	Contenido de nitratos, que sugirió un alto grado de vulnerabilidad del acuífero; concentración de industrias en la zona; proximidad del eje Onda-Villarreal.	
Riesgo:	Elevado.	
Análisis:	El análisis disponible no indicó afección por metales pesados.	

5. Abastecimiento Ribesalbes: Dos manantiales y un pozo.

Contexto:	Situación geográfica próxima a la zona industrial.
Riesgo:	Elevado.

Además de los abastecimientos urbanos ya comentados, se recogieron y analizaron muestras de otras captaciones y de aguas superficiales, de efluentes líquidos, de fangos, de suelos y de zona no saturada. Por un lado se trató de caracterizar los residuos industriales, lo que presentó la dificultad de la representatividad de las muestras ya que la composición de los esmaltes utilizados y en consecuencia la de los residuos era enormemente variable debido a la amplia gama de productos y diseños, a lo que se sumaba la ausencia de clasificación del efluente y los residuos procedentes de las diferentes fases de producción confluían en balsas comunes. El grado de dilución del residuo también podía ser variable, puesto que una fracción importante del mismo se producía en el lavado mediante mangueras de las salas de distribución, con aportaciones de agua muy variables.

Las muestras de efluentes líquidos se dividieron en tres categorías: efluentes brutos no sometidos a tratamiento alguno (24 muestras); efluentes que han sido sometidos a un proceso de decantación en balsas, sin adicción alguna de reactivos (8 muestras); efluentes que han sido sometidos a tratamiento físico-químico (9 muestras). De estas 41 muestras, 22 presentaban una fase sólida precipitada en el fondo de las botellas en que se almacenaron, dicha fase junto con el líquido sobrenadante y las muestras de fangos han sido objeto de análisis químico independiente.

De estos resultados se concluía que la eficacia de los tratamientos utilizados era muy baja en relación con los metales pesados. Los elementos más abundantes eran Zn, Pb y Al (con el tratamiento físico-químico el orden se alteraba ligeramente: Zn, Mn, Li, Pb, Al).

Tabla 3.4. Concentración en metales pesados de residuos líquidos industriales (IGME, 1990)

Concentraciones medias (mg/L)	Zn	Pb	Al
Efluente bruto	4,7	0,17	0,14
Efluente decantando	0,8	0,16	0,10
Efluente tratado (mg/l)	6,8	0,09	0,16

Tanto en los sedimentos formados a partir de las muestras de efluentes como en los fangos de decantación, los elementos más abundantes en la fase líquida (Pb y Zn) lo son también en la fase sólida.

Con objeto de observar la distribución de la contaminación provocada por la infiltración correspondiente, se muestrearon los materiales subyacentes a dos sistemas de vertido. La extracción de las muestras en la zona no saturada se realizó mediante la perforación de dos sondeos mecánicos de 10 m de profundidad cada uno, emplazados en el interior de las zonas de vertido. Asimismo, se recogieron tres muestras de suelo en los alrededores de las zonas de vertido, aunque no afectadas por los mismos, de forma que sirvieran de “blanco” de referencia para la posterior interpretación. El muestreo de

suelos se realizó mediante la ejecución de taladros de 1,1 m de profundidad, con un tomamuestras diseñado al efecto.

De los resultados obtenidos se concluyó que existe un importante proceso de lixiviación de elementos pesados.

Finalmente, el muestreo comprendió un total de 46 muestras de agua subterránea: 15 abastecimientos urbanos (del 6 al 18 de marzo-89), 22 abastecimientos industriales (del 1 al 15 de abril) y 9 puntos complementarios (15-21 de mayo); y 12 muestras de aguas superficiales, correspondientes a cauces que drenan áreas de concentración industrial (de S-1 a S-10 fueron recogidas durante la segunda semana de marzo, S-11 y S-12 el 12 de abril).

Para poder determinar si los niveles de concentración detectados para cada uno de los citados elementos responden efectivamente a un proceso contaminante, fue necesario fijar previamente los respectivos fondos geoquímicos. Sin embargo, en algunos casos no fue posible el cálculo de dichos fondos, bien sea porque la mayor parte de las concentraciones resultaron inferiores al límite de detección, o por existir un desdoblamiento en dos poblaciones (el nº de datos disponible resultó insuficiente para un análisis individualizado de cada uno de ellos). La tabla 3.5. refleja los fondos geoquímicos y umbrales de anomalía calculados:

Tabla 3.5.. Fondos geoquímicos $E^{1\sigma}$ y umbrales $E^{1+\sigma}$, $E^{1+2\sigma}$

	B	Zn	Pb	Cr	Mn	Ti	V
$E^{1\sigma}$	407	<50	<10	7,6	<10	5,8	10,8
$E^{1+\sigma}$	990	120	27	17,5	12,5	10	16
$E^{1+2\sigma}$	2010	640	-	36	20,5	-	22,5

B y Zn manifestaron una amplia dispersión de los valores. La recta de regresión del Pb sugería una segunda población con altas concentraciones, si bien no se define con claridad. Los cuatro elementos restantes mantienen una única población.

El Cd presentó una distribución peculiar, la totalidad de abastecimientos urbanos y sondeos para riego se mantuvieron por debajo del límite de detección (1 mg/L), mientras que en los abastecimientos a industrias el rango de concentración fue de 3-12 mg/L. Esta circunstancia dio lugar a dos poblaciones individualizadas aunque no bien definidas. Por el contrario, en el caso del Ni, la población correspondiente a las concentraciones más altas, incluye las captaciones de riego y de uso urbano. Los elementos Cu, Fe, Li y Co superan el límite de detección solamente en un reducido número de muestras, y el Zr en ninguna de ellas.

En términos generales se observó que los abastecimientos a industrias, (tabla 3.6) resultaban los más afectados por la presencia de metales pesados; lo que apuntaría a una relación causa-efecto entre los vertidos de la industria cerámica y la presencia de metales pesados en las aguas subterráneas.

Los metales detectados en mayores concentraciones son precisamente, los elementos cuya presencia era más abundante en los efluentes industriales analizados. Se recogen en la siguiente tabla una relación de los puntos en los que se aprecia indicios de contaminación.

Tabla 3.6. Relación y origen de muestras donde se encontraron indicios de contaminación por metales pesados (IGME, 1990)

Muestra		B	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Al	Li	Ni	Ti	V	Zr
Abastecimientos urbanos															
A-1	Castellón	X													
A-2	Castellón														
A-4	Alcora														
A-6	Figueroles	X													
A-8	Ribesalbes	X													
A-9	Almassora														
A-10	Betxi											X			
A-12	Pobla Tornesa			X											
A-13	Villafamés														
A-18	Villafamés			X											
A-19	Borriol														
A-20	Villarreal														
A-22															
A-23	Nules											X			
A-24	Onda														

Muestra	B	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Al	Li	Ni	Ti	V	Zr
Sondeos para riego														
2924-7-0009	X										X			
2924-8-0017	X										X			
2925-4-0009														
2925-4-0034														
2925-4-0077														
3025-1-0015											X			
3025-5-0007														
3025-5-0072														
Dos Santos											X			
Abastecimientos a industrias														
P-1	Villarreal			X				X						
P-2	Villarreal			X				X						
P-3	Villarreal	X	X	X				X						

Muestra		B	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Al	Li	Ni	Ti	V	Zr
P-4	Almassora				X										
P-5	Villarreal			X	X		X								
P-6	Alcora				X										
P-7	Villarreal				X				X						
P-8	Onda				X										
P-9	Castellón				X										
P-10	Castellón			X	X										
P-11	Castellón				X										
P-12	Almass.				X										
P-13	Castellón				X										
P-14	Villarreal				X										
P-15	S. Juan Moró	X			X										
P-16	Alcora	X		X	X		X		X						
P-17	Onda				X		X								
P-18	Almass.				X										
P-19	Onda			X	X				X						
P-20	Pobla Tornesa				X										
P-21	Alcora	X			X		X		X						

Muestra		B	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Al	Li	Ni	Ti	V	Zr
P-22	Alcora			X	X		X		X						
Aguas superficiales															
S-1	Río Seco, aguas arriba de Betxí														
S-2	E. Schar, proximidades de la presa.														
S-3	Bco. Ratils, aguas abajo confluencia Bco. Roig.	X							X						
S-4	Río Alcora, aguas abajo Alcora.														
S-5	Ramb. Viuda, entre río Alcora y E. M ^a Cristina.														
S-6	E. M ^a Cristina, proximidades de la presa.											X			
S-7	E. M ^a Cristina, ctra. Castellón- Alcora con la de S. Joan de Moro.														
S-8	Bco. Graellera, desemb. E. Schar.														
S-9	Río Mijares, cruce con ctra. Onda-Alcora.											X			
S-10	Río Mijares, aguas abajo cruce autopista A-7.	X										X			
S-11	Bco. Mas Vell				X		X								
S-12	Emb. Schar, desemb. Bco.				X										

Muestra	B	Cu	Zn	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Al	Li	Ni	Ti	V	Zr
Mas Vell.														

(Se consideran los límites establecidos en el R.D. 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

En la segunda fase del estudio, se abordó el estudio detallado de un área específica, seleccionada entre el conjunto de zonas previamente calificadas como “áreas de riesgo” (Tabla 3.7).

El proceso de selección de áreas de riesgo se apoyó en los conocimientos que se adquirieron en la fase I y además, se realizó una campaña de reconocimiento in situ de cada una de las zonas, incluyendo el inventario, caracterización y muestreo de abastecimientos, la localización de puntos de vertido y el análisis de la vulnerabilidad del terreno.

La localización de los puntos de vertido de residuos cerámicos resultó dificultosa ya que, en la mayoría de los casos, se encuentran en el interior de los recintos fabriles. En consecuencia, se consideró como punto de vertido la propia localización de la industria.

Como criterios de valoración del grado de vulnerabilidad, se adoptaron los rangos alto, medio y bajo, que se asimilaron a los conceptos hidrogeológicos de acuífero, acuitardo e impermeable.

Para la caracterización de las captaciones de abastecimiento urbano, se inventariaron, muestrearon y analizaron, durante el mes de septiembre de 1990, un total de 17 puntos.

Tabla 3.7. Valoración cualitativa de la vulnerabilidad del acuífero frente a la contaminación, y relación de principales puntos contaminantes (IGME, 1990)

1. Pobla de Tornesa-Villafamés:	Se localiza a lo largo de la carretera de Pobla de Tornesa a Villafamés, en terrenos pertenecientes a ambos términos municipales.	
Vertidos:	Vulnerabilidad:	Resultados analíticos:
<p>Las visitas a fábrica y encuestas realizadas durante la Fase I, demostraron la existencia de balsas de vertidos sin revestir en el interior de dos de las cinco industrias situadas en esta área, no disponiéndose datos de las restantes.</p> <p>Escombreras de restos de azulejos.</p>	<p>La totalidad de las industrias se localizan en la zona de contacto de los depósitos cuaternarios de pie de monte, con las calizas mesozoicas karstificadas. Estas características hicieron calificar la vulnerabilidad de media-alta en el Cuaternario, y muy alta en el Mesozoico.</p>	<p>El análisis de la única captación de abastecimiento (A-12), realizado en la Fase I, puso en evidencia un elevado contenido de Zn (1,76 mg/L).</p> <p>No obstante, también es preciso tener en cuenta el hecho de que las formaciones del Aptiense Superior en estas comarcas, presentan mineralizaciones epigenéticas de Pb-Zn del tipo "Mississippi Valley", que quizás podrían estar relacionadas con este contenido anómalo de Zn.</p> <p>El análisis del sondeo A-12 realizado en esta fase, indica un contenido de metales pesados –incluido el Zn– por debajo de los respectivos límites de detección.</p>
2. Castellón-Borriol:	Se sitúa sobre la divisoria de ambos términos municipales y es intersectada en dirección Norte-Sur por el río Seco de Borriol.	
Vertidos:	Vulnerabilidad:	Resultados analíticos:
<p>Dos fábricas, separadas entre sí unos 600 m, se extendían desde la carretera Castellón-Borriol hasta las cercanías del barranco del río Seco.</p> <p>En la situada más al Norte no se apreció vertido alguno. La otra fábrica disponía de una tubería para vertido de aguas residuales sobre el alcantarillado del barranco. Según la encuesta realizada en la Fase I, este efluente correspondería a la fase acuosa procedente del proceso de coagulación y decantación de residuos.</p>	<p>La zona se emplaza sobre el límite entre los materiales cuaternarios de La Plana y los relieves mesozoicos que la circundan, de modo que las industrias se asientan sobre los depósitos de pie de monte, si bien a una distancia en superficie de 200 m. Los depósitos cuaternarios, en gran parte pie de monte proximal, cortados por el abarrancamiento de río Seco, tienen un espesor, en el tajo del barranco, del orden de 8-15 m. Se consideró que la potencia total no sería superior, con los aluviones vivos actuales del río Seco descansando sobre el zócalo mesozoico o muy próximos a éste. Se estimó que la vulnerabilidad es media-alta para los depósitos de pie de monte y alta en el caso del aluvial.</p>	<p>Los puntos A-2 y A-31, se localizan junto al límite oeste de la Zona, a más de 1 Km del área de vertido. De acuerdo con los mapas de isopiezas elaborados en la Fase I, el riesgo de contaminación sería mínimo. Por el contrario, los sondeos restantes (A-1 y A-33) se encuentran aguas debajo de ambas fábricas, a unos 400 m de la situada más al Sur y a 1 Km de la otra.</p> <p>Sin embargo según indicaron los análisis realizados sobre muestras de estos sondeos, no se aprecian indicios de contaminación por metales pesados en ninguna de las muestras analizadas.</p>

<p>3. Alcora-Embalse de M^a Cristina:</p>	<p>El eje de esta zona, de unos 4 Km de longitud, viene definido por el tramo de carretera comprendido entre Alcora y el embalse de María Cristina en cuyos márgenes de sitúan multitud de fábricas; su situación corresponde al alto topográfico existente entre la Rambla de la Viuda y el Barranco Regatell, que confluyen en el mencionado embalse.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>La presencia de puntos concretos de vertido fue puesta en evidencia durante la Fase I (al menos 11 de las 39 fábricas tenían balsas en el interior de sus recintos- tabla X-).</p> <p>En esta etapa fue posible detectar la presencia de vertidos en algunos puntos fuera de las fábricas, aunque no pudo asegurarse que sean de empleo sistemático (regueros blancos en los taludes del embalse y en la propia cuneta de la carretera, así como en zonas próximas a esta última).</p>	<p>Se consideró que el conjunto terciario –Oligoceno-Mioceno- como prácticamente impermeable, y la vulnerabilidad de los acuíferos mesozoicos subyacente en el área de vertido como baja. Tan solo puede asignarse cierta permeabilidad (baja e irregular) a los primeros metros de terreno contruidos por suelos, pequeños aluviales o depósitos de ladera, cementados en ocasiones por encostramientos frecuentemente brechoides. En tales circunstancias, los vertidos industriales fluirían superficial o subsuperficialmente hacia el Barranco de Regatell y la Rambla de la Viuda, y de ellos al embalse de María Cristina. En lo que respecta a este último, si bien una parte del vaso se sitúa sobre el Terciario arcilloso, posee también una extensa zona de filtraciones en torno a la cerrada, emplazada sobre un Cretáceo calcáreo.</p>	<p>El único abastecimiento incluido en esta Zona correspondía al sondeo A-3, situado a orillas de la Rambla de la Viuda. Si bien no se disponía de planos de isopiezas de esta área concreta, según la dirección presumible del flujo subterráneo el pozo se hallaría unos 2 Km al NE del flujo proveniente de la zona de vertidos (suponiendo se éstos alcanzasen el acuífero mesozoico) y no se vería afectado.</p> <p>Todos los metales pesados analizados se encuentran por debajo de los respectivos límites de detección.</p>
<p>4. Alcora-Ctra. a Ribesalbes:</p>	<p>Se sitúa al SO de Alcora adosada al propio casco urbano, siendo su eje la carretera que enlaza esta localidad con Ribesalbes.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>

<p>Canalización abierta de residuos cerámicos, que formaba una pequeña cascada en el lado derecho de la carretera en dirección a Ribesalbes.</p> <p>Vertidos de esmalte residual por el sistema de apilamiento de capas esmalte-escombros y arcilla, prácticamente sobre el contacto con el Mesozoico situado al NE de la zona.</p>	<p>Debido a la naturaleza fundamentalmente arcillosa del Terciario, la incidencia de los vertidos sobre los acuíferos mesozoicos subyacentes se consideró baja. No obstante también se señala que el Barranco de Prats, receptor al menos de los vertidos de una de las fábricas, cruza unos 2 Km aguas abajo un afloramiento calcáreo mesozoico considerado de alta vulnerabilidad.</p> <p>Al Mesozoico situado al norte se le asigna una vulnerabilidad potencial alta, si bien su elevada pendiente no había permitido la instalación de industrias.</p>	<p>En la fase I se encontraron indicios de contaminación por metales pesados en pozos situados sobre el Terciario (pozos p-6, 16, 21 y 22).</p> <p>El único pozo de abastecimiento de la zona (A-4) se encuentra aguas arriba de la zona industrial. Ninguno de los análisis realizados mostró indicio alguno de contaminación.</p>
<p>5. Ribesalbes:</p>	<p>Las industrias cerámicas se situaban, a excepción de dos, en una estrecha meseta o franja de terreno elevado, dentro de un apretado meandro del río Mijares; el entorno coincide con el extremo de la cola del Embalse de Sichar, alcanzando la mitad del citado meandro.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>Los vertidos se producían al río (o embalse), fundamentalmente, hacia la mitad del meandro, si bien no se descartó que se produjeran filtraciones sobre el mismo aluvial.</p>	<p>A los materiales aluviales (terrazas) sobre los que se asientan las industrias se les asignó una elevada vulnerabilidad, al igual que los aluviales vivos del cauce actual (sobre los que vierten directamente varias de ellas), así como también los cretácicos kársticos que subyacen a parte de los aluviones.</p>	<p>El pozo de abastecimiento (A-26) se sitúa junto al río, en el meandro, hacia el tramo situado aguas arriba. Tiene una profundidad aproximada de 25 m, y dispone al fondo de una galería orientada hacia el río, excavada en el aluvial. Se señala que son frecuentes las quejas de los usuarios por la turbidez del agua en la red de distribución, que aparece cuando el río fluye turbio.</p> <p>Se tomó una muestra de agua de este pozo –sin turbidez alguna-, en una época de aguas altas tanto del río como del Embalse. El análisis químico no presentó indicio alguno de contaminación.</p>

<p>6. Onda:</p>	<p>Las fábricas más antiguas del municipio de Onda se encontraban adosadas al casco urbano, mientras que las de más reciente creación se iban implantando hacia las afueras, concretamente en torno a un tramo de 2 Km a lo largo de la carretera de Alcora, y algo más por la de Villarreal de los Infantes.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>Se diferenciaron, por tanto, dos grandes áreas de vertido correspondientes a las dos concentraciones industriales.</p>	<p>En el sector de la carretera de Alcora, se consideró que la zona industrial se asienta sobre un afloramiento carbonatado cretácico, de bajo relieve topográfico. Sólo las fábricas situadas hacia la periferia de esta área quedarían fuera del afloramiento, localizándose sobre materiales cuaternarios, probablemente, de espesor moderado. En base a esto, se estimó la vulnerabilidad de la formación carbonatada como alta, y la del Cuaternario periférico como media-alta.</p> <p>En cuanto al sector de la carretera de Villarreal, posee dos afloramientos calcáreos próximos, lo que apuntaría hacia una relativa superficialidad del zócalo mesozoico bajo las fábricas, si bien la presencia de afloramientos terciarios próximos a los anteriores sugiere que dicha formación se interpondría a modo de "filtro" entre el Cuaternario y el acuífero mesozoico. No obstante, considerando la relativa permeabilidad del Cuaternario, la presencia de arenas y conglomerados arenosos mal cementados en el Terciario y la proximidad a la superficie del zócalo mesozoico se calificó la vulnerabilidad de media a media-alta.</p>	<p>No existía ninguna captación para abastecimiento en la zona.</p>

<p>7. Betxí:</p>	<p>Las cinco fábricas cerámicas se sitúan en una llanura a 1 Km al oeste de la población, en un diámetro aproximado de 1500m.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>En una de las fábricas se vertían lodos a balsas y posteriormente se usaban como material de relleno junto con escombros (tabla X). No se supo si dichas balsas estaban revestidas ni tampoco la ubicación del vertido final de los residuos.</p>	<p>Esta llanura está constituida superficialmente por un Cuaternario de pie de monte más o menos proximal y se le asignó una vulnerabilidad de tipo medio-alto.</p>	<p>El sondeo A-10, situado a unos 300 m aguas debajo de extremo de la zona industrial, presentó según el análisis de la Fase I, indicios de contaminación por níquel (90 µg/l). En el análisis realizado en esta fase, todos los metales pesados se encuentran por debajo de los respectivos límites de detección.</p>

8. Apeadero de Betxí (Onda):	Dos fábricas cerámicas.	
Vertidos:	Vulnerabilidad:	Resultados analíticos:
<p>En una de las fábrica hay una gran excavación que se rellena con capas alternas de lodo y escombros; la fracción líquida procedente del proceso de decantación se vierte al Barranco de Ratils.</p> <p>También se constató la existencia de una fábrica (situada ya fuera de esta zona, a unos 4 Km en dirección a Onda) que utiliza un pozo para la eliminación de sus residuos. El flujo subterráneo favorecería el transporte de contaminantes hacia éste área.</p>	<p>Niveles detríticos de granulometría diversa, así como abundancia de niveles auténticamente arcillosos. Se consideró una vulnerabilidad en el rango media-alta.</p>	<p>El pozo de abastecimiento, A-39, se situaba a unos 300 m aguas arriba de las fábricas. El análisis realizado indicó contenidos en metales pesados por debajo del límite de detección.</p>
9. Vila-real de los Infantes:	Comprende la totalidad del casco urbano de Vila-real; la concentración más importante de industrias se localizó al S-SO, a lo largo del antiguo trazado de la N-340, donde se emplazaban once industrias cerámicas y una fábrica de esmaltes en 2 Km; en el vértice NE del casco urbano se situaban otras dos fábricas, dentro de una amplia zona industrial que se extendía prácticamente hasta Castellón.	
Vertidos:	Vulnerabilidad:	Resultados analíticos:
<p>Se consiguió información de ocho fábricas. La fracción líquida se vertía a una acequia de riego (2), al alcantarillado (3), a un pozo de 16 m y a un sondeo de 70 m. En la mayoría de los casos no se supo el destino de los lodos, en cuatro empresas son recogidos en camiones cisterna, en un caso se recicla y en otro se depositan en balsas en el propio recinto de la fábrica. En un caso, el residuo es retirado en su totalidad por cisternas.</p>	<p>En su totalidad esta zona de asienta sobre el Cuaternario de la Plana. Se consideró una vulnerabilidad de media-alta.</p>	<p>El abastecimiento a Villarreal se realizaba mediante los pozos A-20, A-21 y A-22, situados los dos primeros en el límite norte de la ciudad, y el tercero unos cientos de metros al Este del casco urbano.</p> <p>Se consideró que los vertidos del área NE pudieran afectar a los abastecimientos A-20 y A-21. En ningún caso, los datos disponibles indicaron indicios de contaminación.</p>

<p>10. Almassora:</p>	<p>El tramo Vila-real-Almassora-Castellón formaba un importante núcleo de concentración industrial; se distingue un grupo de fábricas prácticamente incorporadas al casco urbano de Almassora y una alineación a lo largo de la N-340.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>Solo se pudo registrar un vertido a pozo situado en el recinto de la empresa (tabla X).</p>	<p>En su totalidad esta zona de asienta sobre el Cuaternario de la Plana. Se consideró una vulnerabilidad de media-alta.</p>	<p>El abastecimiento de Almassora se realiza mediante tres pozos excavados: A-9, A-40 y A-41. Dependiendo del nivel de explotación y las variaciones pluviométricas, puede existir un flujo en sentido NO-SE (mapa de isopiezas de 1987) que podría propiciar el transporte de la presunta contaminación desde la zona industrial hacia los pozos A-40 y A-41.</p> <p>Los análisis realizados no manifestaron signo alguno de contaminación por metales pesados.</p>

<p>11. Mas Vell:</p>	<p>Esta zona se encuentra situada en el término municipal de Alcora, al SO de esta localidad, en ambas márgenes del Barranco Mas Vell, constituía un importante núcleo de explotación de arcillas, con un diámetro aproximado de 1 Km.</p>	
<p>Vertidos:</p>	<p>Vulnerabilidad:</p>	<p>Resultados analíticos:</p>
<p>Zona de vertido de las dos grandes empresas de transporte de residuos cerámicos líquidos. También hay zonas de descarga de residuos sólidos inertes.</p> <p>Se distinguieron dos tipos de emplazamientos: un escalonamiento de balsas dentro de una gran depresión cerrada por una presa de tierra, la seguridad de este emplazamiento se consideró satisfactoria; y un conjunto de balsas construidas de forma escalonada sobre una zona elevada del terreno, de dimensiones que alcanzaban los 20x50m, limitadas por taludes de tierra del orden de 0,5-1 m de altura. Estos taludes eran muy inestables, desmoronándose con la lluvia. Asimismo algunas balsas se encontraban al límite de su capacidad, lo que provocaba roturas y desbordamientos. Las fugas que pudieran producirse hacia la red de drenaje, tendrían como destino final el Barranco Mas Vell y, en último termino, el Embalse de Schar.</p>	<p>La vulnerabilidad del terreno, debido a la naturaleza arcillosa del área en su conjunto, se consideró baja.</p> <p>Sin embargo, el área de explotación prácticamente roza el Mesozoico en su extremo SO (algunas escombreras reposaban sobre éste); en concreto la zona de vertidos se encontraba a unos 1000 m. En tal sentido cabe la posibilidad de que el paleorrelieve mesozoico llegue a aflorar en el fondo de las profundas excavaciones mineras, o incluso en el propio Barranco de Mas Vell, lo que podría significar la puesta en contacto del residuo con materiales de tipo kárstico de alta vulnerabilidad.</p>	<p>No existían captaciones para abastecimiento en esta área ni en zonas próximas.</p>

Una vez caracterizadas las diferentes zonas de riesgo, se seleccionó la zona de Villarreal como la más favorable para su consideración como área piloto.

En el estudio de esta zona se realizó una visita individual a cada una de las fábricas, completando la información obtenida mediante encuestas en la primera fase y el reconocimiento del entorno exterior realizado en la segunda fase.

Se prestó especial atención a la modalidad de vertido en balsas, ya que se consideró como el más profusamente empleado por el sector cerámico en Castellón. El estudio de detalle del terreno relevó la existencia de un caliche, que se consideró extendido por gran parte del área piloto y que constituía el sustrato de las balsas de vertido. El caliche encontrado se equiparó con una barrera frente a la migración vertical del lixiviado e hizo que se modificaran algunos los planteamientos iniciales, entre ellos la ejecución de los sondeos verticales en el interior de las balsas.

Sin embargo, en el muestreo realizado en un total de 13 pozos (utilizados para riego y uso industrial), se encontraron dos elementos, cobre y zinc, cuya concentración en algunas muestras resultó suficientemente elevada como para ser calificada de indicio de contaminación. Tales anomalías se presentaron además de forma simultánea para ambos elementos en las mismas muestras (Tabla 3.8):

Tabla 3.8. Resultado de las determinaciones de Cu y Zn ($\mu\text{g/L}$) en pozos del área piloto de Villarreal (IGME, 1990)

Referencia	Uso	Fecha muestreo	Cu	Zn
A-20	Abto. urbano	9/90	<5	<5
A-21	Abto. urbano	9/90	<5	<5
A-22	Abto. urbano	9/90	<5	<5
CE-10	Abto. a industria (K)	6/91	8	62
CE-11	Abto. a industria (H)	6/91	10	14
CE-12	Abto. a industria (G)	6/91	18	118
CE-13	Abto. a industria (B)	6/91	6	134
3025-2-0025	Abto. a industria y riego	6/91	28	432
3025-2-0026	Riego	6/91	6	5
3025-1-0056	Riego	6/91	60	50
3025-1-0057	Riego	6/91	<5	<5
3025-1-0059	Riego (apenas se utiliza)	6/91	12	6
3025-1-0051	Riego	6/91	<5	<5
3025-1-0052	Riego	6/91	<5	<5
3025-1-0054	Riego	6/91	<5	<5
3025-1-0058	Riego	6/91	8	8

El Zn es precisamente el metal más abundante en los residuos cerámicos junto con el Pb, si bien este último habría disminuido (desde finales de los ochenta) debido a su elevada toxicidad.

Se distinguieron dos zonas donde la concentración de Cu y Zn alcanzaba valores más elevados, que en ambos casos coincidían con el entorno de las fábricas que realizaban el vertido de sus residuos a pozos o balsas.

Una zona se encontraba próxima a la industria "5", la cual disponía de balsas de vertido no revestidas así como un sondeo que desde 1964 se empleaba también para el vertido de residuos. El punto 3025-2-0025 situado a 350 m de dicho sondeo y aguas abajo del mismo, presenta contenidos apreciables de Cu y Zn.

En la otra zona se concentraban las mayores industrias cerámicas, las balsas de vertido de las industrias “1” y “2”, el sondeo de vertido de la industrias “3” y las balsas de “4”. Además de varios sondeos para riego, entre las captaciones que presentaron contenidos anómalos de Zn y Cu se encontraron las de las propias industrias cerámicas.

Se consideró que la relación causa-efecto entre los vertidos cerámicos y estas concentraciones tiene sin duda fundamento.

A partir de la información obtenida (tanto en la fase I del proyecto como en la fase II), a través de encuestas enviadas a las diferentes fábricas cerámicas y de visitas realizadas a las mismas, se ha elaborado la tabla 3.9 sobre el destino de los residuos industriales. Debido a que la zona de Vila-real, fue escogida como área piloto en la Fase II, la información recogida de esta zona resulta más completa.

Tabla 3.9. Destino de residuos industriales (lodos y aguas residuales) en distintos términos municipales de la Plana de Castellón (IGME, 1990)

Industrias		Vertidos	
		Lodos	Fracción acuosa
Pobla de Tornesa-Villafames	1	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	Balsa
	2	Vertedero de Alcora	---
	3	Acumulación en fábrica: balsa infiltración	Balsa infiltración
	4-5	---	---
Castellón-Borriol	1	Vertedero	Reutilización y vertido a pozo
	2	Retirados por cisternas	Río Seco
	3-5	---	---

Alcora- Embalse de M ^a Cristina	1	Acumulación en fábrica y vertido posterior	Balsa
	2	Retirados por cisternas	---
	3	Escombreras (previo secado)	Excavación
	4	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	Reutilización
	5	<ul style="list-style-type: none"> Esmalt+mol.húmeda: vertedero Decant.: acumulación en fábrica (balsa o vertedero) 	Alcantarillado
	6	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	Evaporación/ infiltración
	7	Retirados por cisternas y vertidos en la propia fabrica y otros sitios	Ríos, barrancos o arroyos
	8	Utilizados como material de relleno	Disponen de planta de tratamiento ¿?
	9	Balsa (limpian cada 5 años)	Reutilización como agua de limpieza
	10	Balsas de decantación aún sin vaciar	---
	11	Retirados por cisternas	---
	12	Acumulación en fábricas: balsa o vertedero	Río, barranco o arroyo
	13	Retirados por cisternas	---
	14	Retirados por cisternas	Balsas de infiltración (posteriores a las de decantación)
	15	Cubas y vertido en vertederos	---
	Vertidos		
Industrias	Lodos		Fracción acuosa
	16	Retirados por cisternas	Reutiliz. y balsas

	17-39	---	---
Alcora- Carretera Ribesalbes	1	Retirados por cisternas	Balsas de infiltración posterior a las de decantac.
	2	Retirados por cisternas	---
	3	Acumulación en fábricas (mediante cisternas, a terraplenes)	---
	4	Retirados por cisternas	Alcantari-llado
	5	Vertedero	---
	6	Fábrica de bizcochos	Reutiliz. en procesos de producción
	7	Camino Mas Vell	Alcantari-llado
	8	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero (pero sólo lo no reutilizado)	Alcantari-llado
	9	Vertedero municipal de Alcora	Barranco "Baso"
	10-17	---	---
Ribesalbes	1	Acumulación en fábricas en balsas de infiltración	Balsas infiltración
	2-8	---	---
Onda	1	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	
	2	Vertedero municipal (40 m ³ cada 90 días)	Alcantari-llado
	3	Vertederos Alcora y Burriana	---
	4	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	A pozo o sondeo y reutiliz. como agua de limpieza

	5	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	En simas o grietas
	6	Acumulación en fábrica: balsa o vertedero	Barranco Ratils
	7	Se mezcla con los residuos sólidos y se usa como relleno	Reutilización como agua de limpieza
	8-27	---	---
Industrias	Vertidos		
	Lodos		Fracción acuosa
Apedero de Betxí	1	Retirados por cisternas	Reutiliz. y vertido al Bco Ratils
	2	Acumulación en fábrica previa carga en cisternas: excavación	Reutiliz. y vertido al Bco Ratils (planta de tratamiento)
	3-4	---	---
Betxí	1	Como material de relleno junto con el escombros	Alcantarillado
	2-5	---	---
Vila-real	1,2	Comparten planta tratamiento físico-químico y las balsas de vertido (5), que se vacían periódicamente. El fondo de las balsas es un caliche compacto y las paredes de hormigón.	
		No se supo el destino final de los lodos.	Acequia de riego
	3	Dispone de planta de tratamiento físico-químico.	

		Retirados por cisternas.	Pozo 16m, como sistema de vertido y como depósito (no alcanza el nivel piezométrico), ya que una fracción se reutiliza como agua de lavado. Volumen: 2 m ³ /día.
	4	Reciclaje de fangos mediante incorporación a la arcilla del soporte. Los residuos se depositan en primer lugar en una serie de balsas de cemento de tipo cemento. Los fangos decantados se trasvasaban a una balsa de secado sin revestir aunque con un caliche de gran dureza como sustrato.	
		Reciclaje	<ul style="list-style-type: none"> • Atomización: reciclaje • Esmaltado: alcantari-llado
	5	Decantación natural en dos balsas de estructura de cemento.	
		Tres balsas de vertido en el propio recinto de la fábrica. En el fondo de una de las balsas aflora el caliche.	Sondeo 70 m
	6,7	Balsas revestidas.	
		Evacuados periódicamente por empresas de transporte.	Alcantari-llado.
	8	Residuo retirado en su totalidad por cisternas.	
	9-16	---	---
Industrias	Vertidos		
	Lodos		Fracción acuosa
Almassora	1	Retirados por cisternas	Alcantari-llado
	2	Retirados por cisternas	---

	3	Secado mediante filtros-prensa y almacenamiento el producto resultante en lugar desconocido	---
	4	Reciclado (en casos excepcionales, retirada por cisternas)	Alcantarillado (casos excepcionales)
	5	Retirados por cisternas	Pozo o sondeo (reutiliz. en proyecto)
	6-15	---	---

A modo de resumen, es evidente que en este riguroso estudio de 1990 se detectó la existencia de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados, en el acuífero de la Plana de Castellón, en concreto en las zonas donde se concentra la mayor actividad industrial cerámica: Onda, Betxí, Villareal, Alcora, San Juan de Moró, Nules, Almassora y Castellón, y sobre todo en la proximidad de las fábricas (pozos de abastecimiento industrial a las plantas), y en menor medida en pozos de abastecimiento urbano, riego y aguas superficiales. La proximidad de los puntos donde se ha detectado contaminación de las aguas subterráneas y las industrias, parece indicar que se pueden haber producido vertidos directos a las aguas subterráneas con anterioridad a 1990, o al menos indicaría una relación directa entre la actividad industrial y la contaminación.

De este modo se detectó contaminación principalmente por B, Cd, Zn, Fe, Pb y Ni. Todos estos productos forman parte del proceso de producción de cerámicas, sobre todo al ser utilizados como fundentes, opacificantes y colorantes.

Aunque en este estudio del IGME de 1990 no se han realizado determinaciones de mercurio, es un trabajo de referencia en lo que respecta el estado ambiental del acuífero. Además, ha sido de gran utilidad a la hora de conocer la composición de los efluentes de la industria cerámica.

Otros trabajos

Posteriormente a este estudio, otros organismos estudiaron los metales pesados en el contexto de la Plana de Castellón, fundamentalmente la Universidad Jaume I (Escrig *et al.*, 1993; Escrig y Morell, 1996). En el primer trabajo se investigó la relación entre la presencia de determinados metales pesados (Cd, Co y Pb) y el contenido salino, dado que las zonas más salinizadas de la Plana de Castellón son las que presentaban niveles más elevados de estos metales, mientras que en el sector central, con aguas relativamente poco salinas, donde se concentra el mayor número de industrias, las concentraciones en estos metales eran relativamente bajas.

La salinización de las aguas subterráneas en la Plana de Castellón obedecería tanto a un proceso de intrusión marina como a la contribución de flujos regionales de facies sulfatada (Escrig, *et al.*, 1993), que tienen especial importancia en los sectores norte y sur del acuífero (Benicasim y Moncofa). En este estudio, se estableció la división sectorial del acuífero (Benicasim, zona centro y Moncofa), en base a las características químicas de las aguas. De la correlación entre el contenido en sulfatos y cloruros, se reconoce esta diferenciación sectorial y la existencia de dos tipos de salinización: la salinidad de las aguas de Benicasim se relacionó, principalmente, con el proceso de intrusión de agua de mar; en la zona centro, la menos

salinizada, predominaba la influencia de la componente sulfatada y, finalmente, en Moncofa, se detectó la combinación de ambos aportes salinos.

Otros trabajos relacionados y de interés son, Gímenez y Morell (1991) y Fidelibus, *et al* (1992). En ellos se establece la relación entre las concentraciones de algunos iones minoritarios (Sr, Li y B) con las de ión sulfato, estableciendo que las aguas sulfatadas, ricas en estos elementos minoritarios, corresponden a flujos regionales de circulación profunda, que pueden estar relacionados con los materiales triásicos que ocupan las áreas de borde y constituyen el sustrato de la Plana en los sectores norte y sur. Estos autores sugieren que la fuerte explotación que sufre especialmente el área meridional, provoca no sólo la intrusión de agua de mar sino, probablemente también, la incorporación de flujos salinos ricos en sulfatos, litio, estroncio y boro. Se realizó un muestreo en un total de 36 pozos que captan el acuífero pliocuaternario de la Plana de Castellón, con mayor densidad en los sectores de Benicasim y Moncofa, en la zona centro, aun con ser la más extensa, se consideró que existía uniformidad hidroquímica. La toma de muestras tuvo lugar en cuatro campañas entre los meses de julio de 1990 y julio de 1992, los datos que se exponen corresponden a los valores medios correspondientes a las cuatro campañas. Los niveles que se encontraron para el Cd, el Cr, el Pb no superaron los límites establecidos en la legislación española (R.D. 140/2003). En cuanto al Cu, el 55% de los pozos presentan un contenido mayor de 2 $\mu\text{g/L}$ (20 pozos), mientras que 5 pozos (el 14%), presentaron concentraciones de Zn mayores de 100 $\mu\text{g/L}$. El Cu se distribuyó uniformemente en toda la Plana mientras que los cinco pozos con

concentración de Zn mayor de 100 $\mu\text{g/L}$, pertenecen al sector norte (2) y al sur (3).

Los valores, relativamente más elevados, de Cd, Co y ocasionalmente Pb, se encontraron en las aguas correspondientes a los sectores de Benicasim y Moncofa. En el sector central, el área más industrial, las concentraciones de estos elementos fueron más reducidas.

Para conocer las causas que provocan este comportamiento que parece relacionar la salinidad y el contenido de metales pesados en las aguas, se estudiaron las relaciones entre catorce variables, correspondientes a los distintos elementos o iones analizados, por medio de un Análisis de Componentes Principales (A.C.P.). La distribución de los puntos en relación a las dos primeras componentes diferenció los tres sectores ya diferenciados.

La primera componente sería representativa de la salinidad de las aguas y la posición del Cd, Co y Pb respecto a esta componente indicaría que su presencia puede tener cierta relación con la salinidad. Su marcada correlación negativa con la variable sulfato, en relación a la segunda componente (que reflejaría la diferenciación entre los dos tipos de salinización detectados), descarta la posibilidad de que su origen esté ligado directamente a las aguas sulfatadas.

El Análisis de Componentes Principales individualizado se realizó para cada uno de los sectores de la Plana. Tanto en Moncofa como en Benicasim, existía una buena correlación positiva entre el Cd, Co y Pb y, a su vez, entre todos ellos y la salinidad. En el sector central, la distribución de las variables consideradas indicaría bajos niveles de correlación entre las mismas, probablemente debido a la ausencia de

salinización en el área, que pudiera favorecer la incorporación de Cd, Co y Pb al agua.

Finalmente, la presencia de Zn, Cr, Mn y Cu en las aguas y su aparente desconexión con el proceso de salinización se justificaría con la contaminación antrópica.

Posteriormente se continuó el estudio sobre el “origen y comportamiento de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en el Subsistema Acuífero de la Plana de Castellón” (Escrig y Morell, 1996). Se amplió el número de puntos muestreados y se realizaron ocho campañas desde abril de 1992 hasta marzo de 1993. Se estudiaron además los procesos de absorción y velocidad de migración de dichos metales en suelos de la zona.

El muestreo de agua se llevó a cabo en toda la Plana pero se intensificó en el sector central donde se concentra la mayor actividad industrial, se tomaron muestras en un total de 68 puntos. Las muestras de suelo se tomaron en una parcela experimental situada a unos 3 Km de Castellón, el muestreo se realizó en un mismo punto a tres profundidades distintas (5-10, 100-125 y 175-220 cm).

Las isothermas de absorción se obtuvieron utilizando suspensiones de suelo, preparadas al mezclar el suelo con varias disoluciones de metales pesados y se determinó la cantidad de metal absorbida una vez se alcanza el equilibrio.

Los resultados en las muestras de agua fueron muy similares a los obtenidos en el anterior trabajo, detectándose indicios de Cd, Pb y Zn. En éste último caso, dos pozos superaron el límite de 100 µg/L.

Para interpretar los resultados obtenidos se elaboraron mapas de isocontenidos con las concentraciones de los metales, aunque se hace

notar que la información extraída del análisis de estos mapas debía considerarse exclusivamente orientativa, debido por una parte, al carácter no conservativo de los metales pesados, y por otra, a la variabilidad de los puntos de muestreo existentes en las distintas campañas.

Como ya se ha indicado, las concentraciones de Cd en el acuífero fueron bajas, sin embargo en los mapas realizados se distinguieron dos máximos relativos, uno situado al noroeste de la ciudad de Castellón y otro, más notable, en el sector central, cuya geometría hizo pensar en la existencia de vertidos puntuales ligados a inyección de aguas residuales industriales (el análisis de aguas residuales no depuradas dio valores de hasta 58 $\mu\text{g/L}$). La progresiva disminución hacia la costa se interpretó como el resultado de procesos de absorción y/o precipitación. En el sector sur del acuífero también se apreció un máximo relativo, sin embargo se consideró que en esta zona no se producían vertidos y la relación del Cd con la actividad industrial era problemática, considerándose que el Cd podría ser aportado por el acuífero triásico de borde. En el sector noroccidental, las isolíneas fueron prácticamente perpendiculares al borde del acuífero y se consideró que no existían aportes laterales de Cd.

El rango de concentraciones del Cr resultó muy estrecho, sin embargo se considera que el comportamiento de las isolíneas reflejaba una procedencia del Cr de vertidos industriales. Los valores más elevados se localizan en el sector sur del acuífero, posiblemente debidos a los vertidos de las industrias de curtidos situadas en las cercanías de Moncofa o como consecuencia de antiguos teñidos, ricos en Cr, procedentes de industrias de calzado existentes también en la zona.

El mapa de isocontenidos del Cu mostró dos máximos relativos en la zona sur del acuífero y en las cercanías de la ciudad de Castellón. La geometría de las isolíneas sugirió la existencia de vertidos puntuales.

Las concentraciones de Pb encontradas fueron generalmente muy bajas, sin embargo se detectaron focos de contaminación puntual en algunos pozos, con concentraciones cercanas a 15 $\mu\text{g/L}$. El contenido medio en Pb de las aguas residuales no depuradas de la industria cerámica pueden alcanzar los 15.000 $\mu\text{g/L}$ por lo que considera este origen como causante de la presencia de Pb en puntos aislados.

Las isolíneas de Zn mostraron una distribución muy irregular que no permitió establecer pautas de comportamiento. Se encontraron concentraciones puntuales muy elevadas, incluso superiores a 1.900 $\mu\text{g/L}$. Los mayores contenidos se localizaron en el sector central del acuífero.

Las bajas concentraciones de metales pesados en las aguas subterráneas de la Plana, indujo a pesar en la existencia de fenómenos de pudieran retener los metales en su tránsito a través de la zona no saturada. El carácter detrítico del acuífero y el comportamiento geoquímico de los metales hizo suponer que el proceso de adsorción fuera el que en mayor medida influyese en la retención de los metales. Para caracterizar este proceso, se estudiaron las características de la adsorción de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en tres suelos de la Plana, así como la velocidad de migración de los mismos.

Se utilizaron las ecuaciones de Freundlich y Langmuir y se representaron ambos tipos de isothermas para los tres tipos de suelos utilizados. Se observó que el proceso de absorción de Cd, Cu, Pb y Zn

se describía mejor con la isoterma de Freundlich, mientras que el Cr no pudo ser descrito por ninguno de los dos modelos citados.

Los valores de la n de Freundlich y de los coeficientes de adsorción de K' indicaron que el Cd, Cu, Pb y Zn sufrían importantes procesos de adsorción en los suelos estudiados.

En cuanto al estudio de la velocidad de migración se realizaron una serie de simplificaciones como el no considerar los procesos de dispersión y partiendo de la ecuación general que describe el cambio de concentración de un compuesto en una disolución debida al transporte y considerando que el proceso de adsorción se describe con la isoterma de Freundlich, se expresó la velocidad relativa de un metal en el suelo en función de la densidad aparente del suelo, del contenido de agua de los poros del suelo, de la concentración en equilibrio del soluto en disolución y de los coeficientes de adsorción que se habían obtenido previamente. Sin embargo, la ecuación empleada tenía una serie de limitaciones debido a la intermitencia de la infiltración natural en el suelo, que provocaría variaciones continuas en el contenido de agua en los poros y en la velocidad de la misma, y a que los coeficientes de adsorción se calcularon en experiencias *batch*, que suponen una situación de equilibrio que no ocurre en condiciones reales en la zona no saturada. Además no se tuvo en cuenta el transporte de los metales ligados a coloides.

En consecuencia, la velocidad del Cd, Cu, Pb y Zn en relación a la del agua, resultó inferior al 0,04 %. Si se toma la velocidad de infiltración del agua a través de la zona no saturada en la zona de estudio como 1,8 cm/día (valor medio obtenido a partir de los valores determinados en distintos niveles del suelo mediante una experiencia

con trazador) (Esteller, 1994), la velocidad de migración de estos metales resultaría menos a 0,3 cm/año.

Con estos datos, se consideró que los bajos valores de concentración encontrados en las aguas subterráneas obedecerían a intensos procesos de interacción, básicamente de adsorción en los minerales arcillosos de los suelos de la Plana de Castellón (aunque otros procesos, como la precipitación de carbonatos -Zn y Cd esencialmente-, podrían también contribuir), que revierten en una reducida velocidad de migración a través de los mismos.

4. MARCO GEOLÓGICO

4.1. Introducción

El Subsistema Acuífero 56.01 Plana de Castellón se ubica en el sector suroriental de la provincia de Castellón, ocupando la llanura costera denominada igualmente Plana de Castellón (Figura 4.1.). Sus límites están formados por la Sierra de Espadán en el sector meridional, el Macizo del Desierto de las Palmas en el borde septentrional, separados por la cubeta terciaria de Ribesalbes-Onda, y el Mar Mediterráneo en el borde oriental (Figura 4.2.). Desde un punto de vista geológico regional, la Plana de Castellón, que constituye una llanura costera, neógena-cuaternaria, se ubica entre el extremo suroriental de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, y el extremo meridional de la Cordillera Costero Catalana.

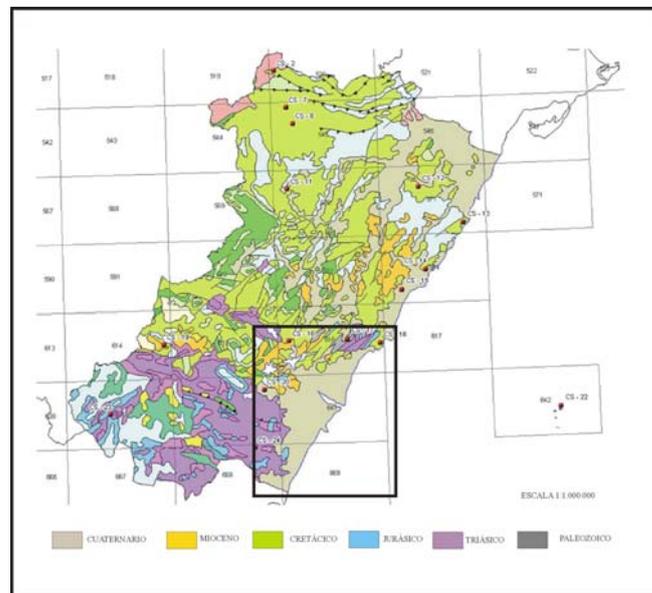


Figura 4.1. Encuadre regional de la Plana de Castellón. Fuente Mapa Geológico 1:1.000.000

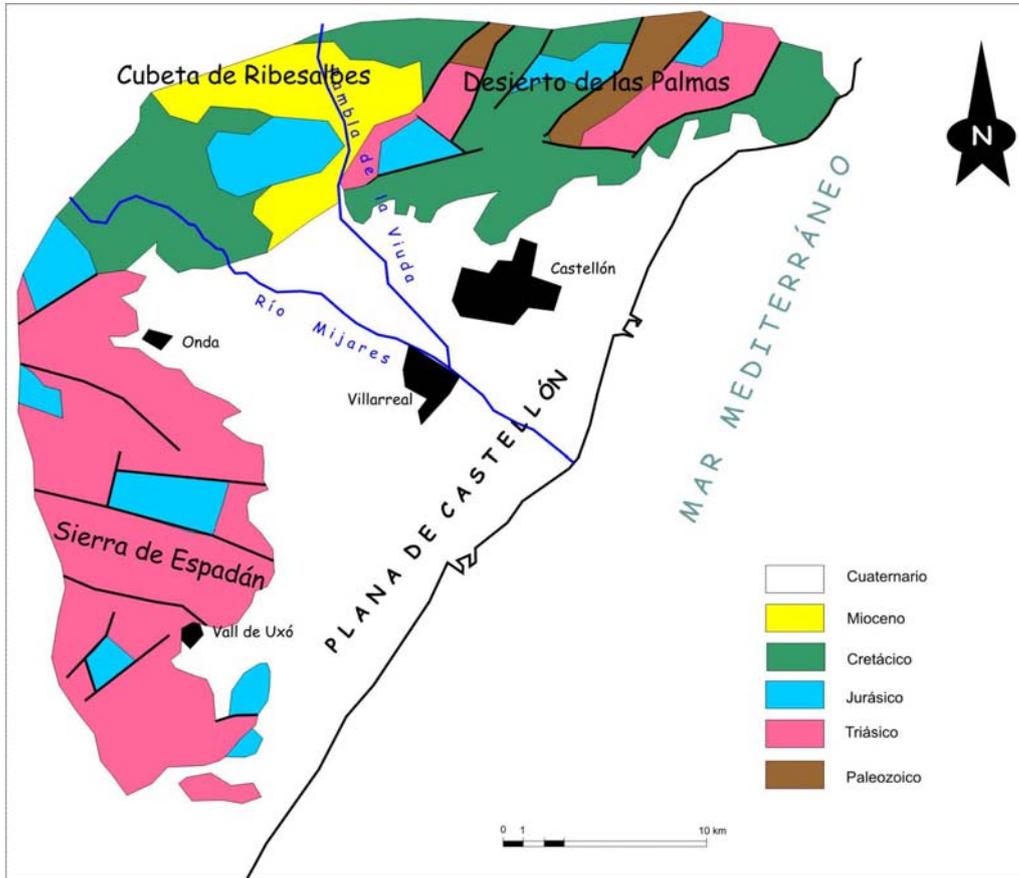


Figura 4.2. Grandes dominios geológicos en el entorno de la Plana de Castellón. Modificado de Morell y Hernández (2000).

4.2. Estratigrafía

Los materiales circundantes a la Plana, y que conforman las áreas fuente de los sedimentos de relleno de la misma, abarcan desde el Paleozoico hasta el Terciario. El relleno de la cuenca está constituido por sedimentos neógenos y cuaternarios poligénicos (ver mapa 4.1).

Materiales de borde

Paleozoico: constituyen el basamento sobre el que se depositaron el resto de materiales. Solo existen dos afloramientos, coincidiendo con los dos límites de la Plana, es decir la Sierra de Espadán y el Desierto de Las Palmas. En ambos casos están formados por areniscas compactas verdosas, pizarras y cuarcitas, de edad indeterminada.

Mesozoico: los materiales mesozoicos constituyen los bordes y el sustrato del relleno detrítico de la Plana. El Mesozoico de esta parte de la Cordillera Ibérica se puede dividir en cuatro secuencias deposicionales limitadas por cuatro discontinuidades de primer orden:

- **Triásico (Buntsandstein-Hettangiense).** Predomina tanto en la Sierra de Espadán, como en el Desierto de las Palmas. Constituyen el basamento del sector meridional de la Plana, al sur del río Seco. Presenta las facies germánicas del resto de la Cordillera Ibérica. De muro a techo se distinguen: Facies Buntsandstein, constituidas por conglomerados, areniscas y arcillas y argilitas; Facies Muschelkalk, constituidas por una formación dolomítica basal de 150 m de potencia, seguido de una formación margosa intermedia con 100 m de potencia y una formación dolomítica superior con unos 150 m de potencia; Facies Keuper, constituida principalmente por arcillas, margas y yesos, con una potencia muy variable (200 a 400 m)

- **Jurásico.** Aflora de forma muy dispersa en la Sierra de Espadán, en las inmediaciones de Onda y en el Macizo de Las

Palmas, donde aparece una serie de 400 m de potencia. Cabe mencionar el hecho de que estos materiales aparecen bajo el Mioceno en el sustrato de la Plana de Castellón, llegando incluso a aflorar puntualmente, en la misma, debido a la presencia de fallas subverticales en el basamento. Los materiales jurásicos son prácticamente carbonatados, constituidos por dolomías, calizas y margas, apareciendo representadas formaciones tanto desde el Lías hasta el Malm.

- **Cretácico.** Los materiales cretácicos, en los bordes de la Plana, aparecen pobremente representados, ya que solo afloran en el Macizo del Desierto de Las Palmas, en el que solo adquieren cierta relevancia las formaciones del Aptiense. En el aptiense se distingue:
 - ✓ Beduoliense inferior. Calizo-dolomítico.
 - ✓ Bedouliense superior. Margoso
 - ✓ Gargasiense. Constituido por dos miembros calizos separados por un tramo margoso.
 - ✓ Clansayense. Constituido por una sucesión de calizas bien estratificadas, sobre la que se disponen margas y arenas albienses.

Terciario: Abarcan el periodo Neógeno, y están ligados al sistema de fosas mediterráneas. Estos materiales, que afloran en el sector centro-septentrional del borde de la Plana, sirven de base al relleno pliocuaternario de la misma, en algunos sectores de la cuenca.

- **Mioceno inferior.** Se encuentra pobremente representado, aflorando exclusivamente en la cubeta de Ribesalbes (al N de Onda). Está constituido por brechas, calizas y lutitas.
- **Mioceno medio-superior.** Aflora al sur de la franja triásica de Lucena, hasta las inmediaciones de Onda (sector centro-septentrional del borde de la Plana). Está formado por conglomerados, areniscas y lutitas rojas, constituyendo en conjunto depósitos de abanicos aluviales. Aunque la potencia es muy variable, en el sector de Torremundo presenta unos 200 m. Hacia el SE, existe una gradación granulométrica decreciente, que corresponde a facies progresivamente más distales.

Pliocuaternario de relleno de la plana

La Plana de Castellón es una depresión tectónica originada como consecuencia de la distensión neógena postalpina, y forma parte de un complejo sistema de horst y grabens que continúan bajo el mar.

Los primeros sedimentos que se depositan son de edad miocena. Al comienzo del Plioceno superior se produce un nuevo pulso tectónico compresivo que deforma los sedimentos previos y da origen a las grandes unidades morfoestructurales de la región. Durante este periodo tiene lugar una acumulación de sedimentos detríticos, en la cuenca, que finaliza con el depósito de un sistema de glaciares en el Villafranquiense. En el Pleistoceno, una nueva etapa tectónica modifica la antigua estructura, existiendo evidencias geomorfológicas de su continuidad hasta tiempos muy recientes.

Los depósitos de la Plana de Castellón (ver mapa 4.2), son de edad pliocuaternaria, formando en conjunto un suave glacis que se prolonga hacia la actual línea de costa. Desde su origen en el Mioceno, la Plana se encuentra en ambiente de acumulación, y queda rodeada por una orla de depósitos de piedemonte, bajo los relieves circundantes, pasando hacia el centro de la cuenca a depósitos de arroyada y fluviales, con predominio de litologías limo-arcillosas. Además en el sector costero existen áreas de marisma, muy restringidas. En el conjunto del relleno de la Plana, existe un predominio de los depósitos de origen continental, aunque también existen depósitos marinos y mixtos.

Depósitos continentales

Se diferencian siete tipos de depósitos:

- *Mantos aluviales encostrados*. Descienden desde la cota 100 hasta 30-40 m s.n.m. (línea Castellón-Almazora-Villareal). Están formados por cantos redondeados de caliza y arenisca con matriz arcillosa y cemento calcáreo, constituyendo un depósito fuertemente encostrado (1ª fase de encostramiento). Constituye la base del Cuaternario visible, desapareciendo hacia el mar, bajo unas arcillas rojas que forman la llanura prelitoral. En el sector de Onda aparece con una potencia de 20 m. Afloran en el fondo y laderas de las ramblas. La formación de estos mantos debe estar asociada a la época de los pluviales, ampliamente relacionados con el Mediterráneo con los períodos glaciares y que corresponden a largas y fuertes precipitaciones de gran duración e intensidad.

- *Depósitos de Piedemonte.* Forman una orla que rodean los relieves circundantes. Desde un punto de vista litológico, están constituidos por una brecha heterométrica (cantos de 5-15 cm), englobada en una matriz arcillosa o arenosa, y con cemento calcáreo. Parece tratarse de un antiguo glacis desarrollado sobre los mantos aluviales anteriormente descritos, que posteriormente fue encostrado (2ª fase de encostramiento).
- *Mantos de Arroyada.* Son depósitos de tipo laminar situados encima de los mantos aluviales, ocultando el contacto entre éstos y los depósitos de piedemonte. Están constituidos por arcillas rojas, y gravas con cantos procedentes de los mantos aluviales y de costras. Las gravas aparecen dispersas en las arcillas o bien formando niveles continuos, que pueden llegar a tener morfología lenticular.
- *Depósitos Anastomosados.* Asociado a los cauces principales, y aunque de forma muy dispersa, aparecen las tres facies típicas de este tipo de depósitos: conglomerática arcillosa (*Channel Bar*), arcillosa de llanura de inundación, (*Flood-Plain*) y detrítica de relleno de canal (*Channel-Fill*).
- *Depósitos Torrenciales.* Están constituidos por sedimentos heterométricos, caóticos, con presencia areal de matriz arenosa y escasa selección.

- *Terrazas Fluviales.* Se distinguen 5 niveles de terrazas, la mayor parte erosivas, causadas por el encajamiento de la red fluvial durante las glaciaciones Pleistocenas. Las cotas son: 25-30 m, 18-20 m, 11 m, 7-5 m, 3-2 m.
- *Coluviones.* Aparecen en las proximidades de los relieves mesozoicos, de los que derivan. Están formados por arcillas rojas con cantos sueltos.

Depósitos Marinos

- *Cordón litoral.* Se extiende desde la desembocadura del río Mijares hasta el límite meridional de la Plana de Castellón. Está formado por un conglomerado marino fosilífero con altura de 2 m, que correspondería con el máximo avance de la transgresión Flandriense. Este cordón es el cerraba las antiguas albuferas, actualmente desaparecidas por colmatación.

Depósitos Mixtos

- *Deltas.* Existen varios abanicos aluviales deltaicos que coinciden con la desembocadura de los ríos Seco y Mijares. En el caso del río Mijares, tiene además una clara expresión morfológica, produciendo un saliente en la línea de costa. El espesor de sedimentos en la desembocadura de este río, alcanza los 150 m, lo que indica la existencia de una subsidencia considerable.
- *Limos de Albufera.* Constituyen una corona que rodea las albuferas colmatadas, cuyo origen puede relacionarse con el

lavado de arcillas rojas. La presencia de cantos marinos afectados por litófagos hace pensar en el origen mixto de estos depósitos.

- Dunas litorales. Se trata de un cordón de arenas, parcialmente fijadas por la vegetación, que cierra la albufera al norte del río Mijares. Estas dunas, bastante recientes pero actuales, se deberían a un movimiento negativo del mar, que al abandonar los sedimentos aún no consolidados a la acción del viento permite la acción de éste y una acumulación en zonas próximas.

Es necesario incidir en este punto, por las repercusiones que tiene sobre los objetivos del proyecto, en el área fuente de los sedimentos continentales que intervienen en el relleno de la Plana de Castellón. Como se puede observar en el **mapa 4.3** del anexo, al norte del eje Onda-Burriana, los sedimentos cuaternarios proceden principalmente de la degradación de materiales jurásicos, cretácicos y terciarios que constituyen los relieves circundantes. Sin embargo, al sur de dicho eje, en la zona donde se han detectado problemas de contaminación de las aguas subterráneas, los sedimentos de relleno proceden mayoritariamente de la erosión de las formaciones triásicas de la Sierra del Espadán.

4.3. GEOLOGÍA ESTRUCTURAL

La Plana constituye una cuenca tectónica neógena-cuaternaria, cuyos bordes se encuentran controlados por estructuras de dirección NNE-SSO (directriz catalánide) y NO-SE (directriz ibérica).

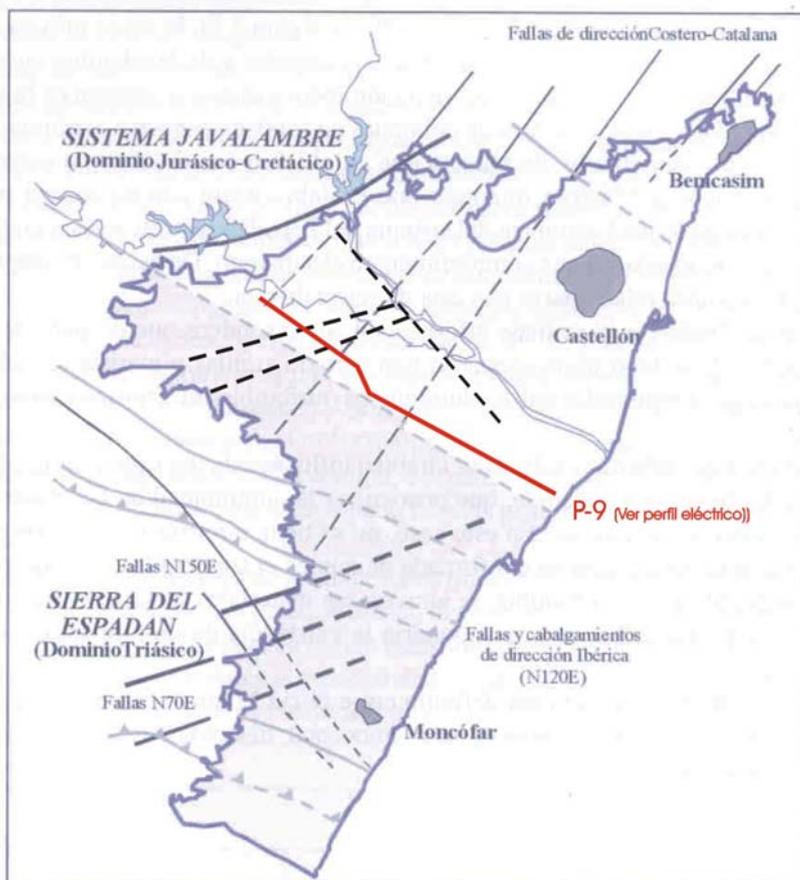


Figura 4.3. Esquema estructural del basamento de la Plana de Castellón (Morell y Hernández, 2000)

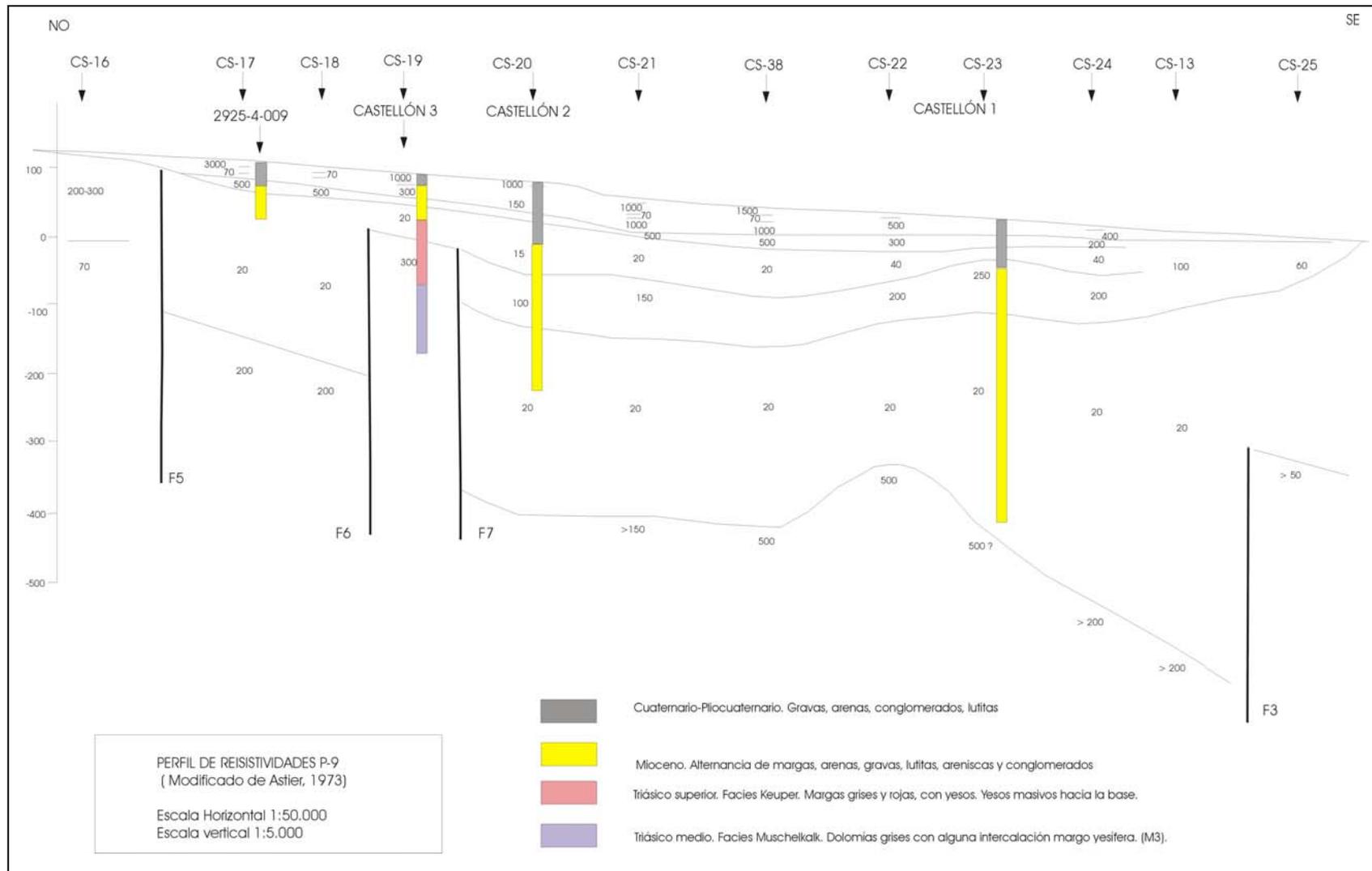


Figura 4.4. Perfil eléctrico interpretado (P-9). Ver situación en la figura 4.3. El alto estructural u Horst de Bechí, identificado mediante SEVs fue verificado con el sondeo CS-19 (IGME 2006).

El sistema NO-SE (directriz ibérica) está constituido por pliegues y fallas inversas-cabalgamientos de dirección N120 E, que corresponden a estructuras compresivas alpinas. Existe además un sistema conjugado N150E – N70E de fracturas de tipo desgarre y componente vertical variable, posterior a los anteriormente descritos.

La interferencia de estos sistemas de estructuras, provoca una elevada complejidad estructural tanto en los materiales circundantes a la Plana, como en el propio basamento de la misma.

El basamento de la Plana está formado por una serie de bloques de edad mesozoica, limitados por fallas subverticales, con una importante componente de salto vertical, sobre los que se disponen materiales margo-arcillosos terciarios. Sobre este basamento aparece un relleno detrítico de edad Pliocuaternario, que colmata la cuenca. Cabe destacar la presencia de dos dominios bien diferenciados en el basamento y en el borde de la Plana de Castellón. El dominio septentrional, al norte del río Mijares, con predominio de materiales cretácicos y jurásicos, y el dominio meridional, al sur del mencionado río, donde predominan los materiales triásicos.

5. MARCO HIDROGEOLÓGICO

5.1. Introducción

La Plana de Castellón es una comarca geográfica natural que ocupa una franja costera comprendida entre Benicasim y Almenara, de 464 km² de extensión, situada casi totalmente entre el nivel del mar y la cota 130, en cuyos extremos meridional y septentrional se encuentran las marjalerías de Chilches-Almenara y Castellón, respectivamente. Desde un punto de vista hidrogeológico, constituye el Subsistema Acuífero 56.01 Plana de Castellón, englobado dentro del Sistema Acuífero 56 Sierra de Espadán-Plana de Castellón-Plana de Sagunto. Recientemente, en el año 2007 se ha definido la masa de agua 080.021 Plana de Castellón.

Este Subsistema se ubica en la mitad septentrional de la Cuenca Hidrográfica del Júcar. Los límites son: al norte las calizas cretácicas del Sistema Acuífero Javalambre-Maestrazgo, con la que existe conexión hidráulica; al sur, con el acuífero detrítico de la Plana de Sagunto, siendo igualmente abierto; al oeste, existe conexión hidráulica con las calizas y dolomías jurásicas y triásicas del Subsistema de Onda y las areniscas triásicas del Subsistema de la Sierra de Espadán; el límite oriental es abierto, permitiendo la conexión hidráulica con el Mar Mediterráneo.

5.2. Características hidrogeológicas

La formación acuífera está constituida por un conjunto de sedimentos pliocuaternarios, compuestos por paquetes de gravas, arenas y conglomerados embutidos en una formación eminentemente arcilloso-limosa. Este conjunto descansa indistintamente, sobre

materiales mesozoicos (hacia el oeste de la Plana), que constituyen un segundo acuífero, o sobre sedimentos terciarios de muy baja permeabilidad (hacia el este).

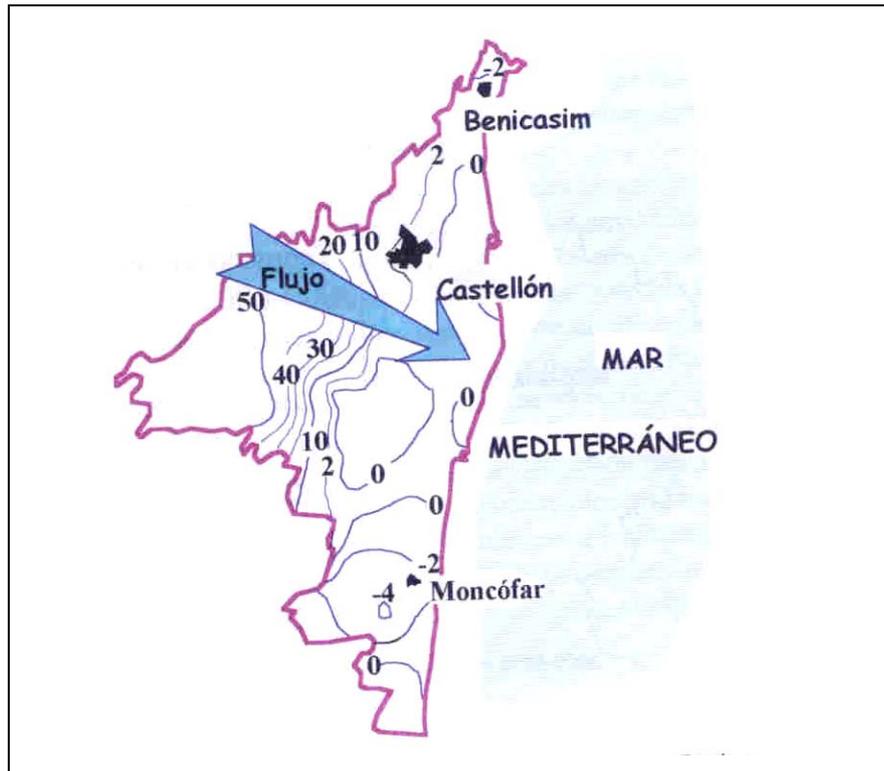


Figura 5.1. Esquema piezométrico promedio. Morell y Hernández, 2000

Los depósitos pliocuaternarios dan lugar a un importante acuífero, constituido por niveles y lentejones de conglomerados, arenas y gravas, intercalados y englobados en limos y arcillas. La gran heterogeneidad de estos materiales hace difícil establecer una continuidad litológica. Son muy frecuentes los cambios laterales de facies y los depósitos con geometría lenticular. Aunque a priori se trata de un acuífero multicapa, con distintos niveles acuíferos superpuestos, la interconexión entre los distintos niveles transmisivos, provocada por

contactos laterales y verticalmente por las captaciones, hace que en conjunto y a gran escala funcione como un acuífero libre, con porosidad intergranular.



Figura 5.2. Vista general del acuífero de la Plana de Castellón. En primer plano aparecen cultivos de cítricos. Al fondo se observa el sector costero de Moncófar

El espesor máximo se da en las inmediaciones del Río Mijares y zonas localizadas, tales como SO de Nules y S de Villarreal, donde se han llegado a alcanzar 270 m. de potencia, espesor asociado al paleocauce del río Mijares. En general los espesores más comunes están comprendidos entre 50 y 200 m. En la zona norte y centro oscilan entre 100-150 m, mientras que en la zona sur entre 10 y 150 m

Las características hidráulicas de las numerosas captaciones existentes, indican caudales específicos que oscilan entre valores ligeramente inferiores a 1 L/seg/m., y superiores a 20 L/seg/m. Los valores predominantes se encuentran comprendidos entre 10 y 20 L/seg/m.

El valor de la transmisividad se encuentra comprendido entre cifras inferiores a 500 m²/día y superiores a 6.000 m²/día aunque la gran mayoría se sitúa entre 1.500 y 6.000 m²/día. Las mayores transmisividades aparecen en el borde sur de la Plana, al sur de Moncófar (mayores de 6.000 m²/día). El coeficiente de almacenamiento varía entre 5 y 15% y la permeabilidad entre 30 y 120 m/día. Los más usuales están comprendidos entre 50 y 100 m/día.

Aunque la estructura hidrogeológica responde a un sistema de acuíferos superpuestos, la supuesta conexión entre los distintos niveles acuíferos hace que el funcionamiento hidráulico de la unidad sea asociable al de un acuífero libre en el que la superficie piezométrica, en la mayor parte de la Plana, varía entre 10 m s.n.m. y el nivel del mar, si bien en los sectores del interior y concretamente en los situados en los cursos medios de los ríos Seco y Mijares, la piezometría se eleva considerablemente, alcanzándose en la transversal de Betxí la cota de 60 m s.n.m. y en las proximidades de Onda la de 90 m s.n.m.

La circulación del agua subterránea sigue una dirección aproximada ONO-ESE, es decir, desde el interior hacia el mar, excepto en áreas localizadas en las que las fuertes extracciones provocan una inversión del gradiente hidráulico, tales como la de Moncófar y Villarreal-Betxí-Nules (figura 5.1). En la primera, la superficie piezométrica se encuentra casi permanentemente bajo el nivel del mar, alcanzándose esporádicamente cotas de hasta -7 m; en la segunda se detecta una

depresión piezométrica alargada, en dirección NO-SE, en la que el nivel piezométrico se sitúa próximo al nivel del mar.

En las proximidades del río Mijares se observa la presencia de un domo piezométrico, que responde a la existencia de una importante recarga, como consecuencia de la infiltración de excedentes de regadíos con aguas superficiales y de la infiltración directa a través del lecho del río.

Las oscilaciones anuales varían entre 5 y 10 m. en el borde occidental y aproximadamente 1 m. en el litoral. El descenso acumulado desde 1973, varía entre 10-11 m. en las zonas más interiores y 0,5-1 m. en las litorales. No obstante se detecta un aumento de la recuperación de niveles piezométricos en el sector de Benicasim, debido a la disminución de las extracciones en pozos previamente salinizados.

En los mapas 5.1 a 5.9 del anexo, se muestra una secuencia de la piezometría del acuífero desde 1995 a 2005. En ella se puede observar la creación de conos piezométricos desde 1995 a 1999, sobre todo en la mitad sur de la Plana, entre Burriana, Nules, Moncófar, Vall d'Uixó y al norte de Villavieja. En todos los casos la cota piezométrica se sitúa varios metros por debajo del nivel del mar, lo que provoca una inversión del flujo subterráneo, desde la costa hacia el interior. El origen de estos conos o zonas de piezometría deprimida son los bombeos intensivos, sobre todo para uso agrícola, que se producen en la zona. Esta situación comienza a desaparecer a partir de 1999 y hasta 2005 se produce una recuperación de los niveles.

Las entradas de agua para el año medio del período 1948-1983 (ITGE, 1988), ascienden a 276 hm³/año, de los cuales 90 hm³/año corresponden a las entradas laterales, en su mayoría procedentes de las calizas cretácicas del sistema 55, infiltración a partir del Río Mijares,

estimadas en 36 hm³/año; infiltración de excedentes de regadíos con aguas externas al subsistema, fundamentalmente las procedentes del río Mijares, estimadas en 40 hm³/año; infiltración de agua de lluvia, 50 hm³; e infiltración de excedentes de regadíos con aguas subterráneas, estimadas en 60 hm³/año.

Las salidas se producen fundamentalmente por extracciones para la dotación de regadíos y bombeos urbanos e industriales (201 hm³/año); salidas al mar (39 hm³/año), la mayor parte de ellas localizadas en los sectores próximos a desembocadura del río Mijares; drenaje de las marjalerías de Castellón-Benicasim (12 hm³/año) y Chilches-Almenara (15 hm³/año) y emergencias a través de la Fuente del Molino (9 hm³/año). En total las salidas ascienden a 276 hm³/año (ITGE, 1988).

Por lo tanto el agua subterránea utilizada en el subsistema de la Plana de Castellón asciende a 201 hm³/año, por término medio, de acuerdo con la siguiente distribución:

- Abastecimiento urbano: 32 hm³/año.
- Abastecimiento industrial: 11 hm³/año.
- Abastecimiento agrícola: 158 hm³/año.
- Abastecimiento ganadero: 0,44 hm³/año.

Destaca el uso agrícola sobre los restantes. En el sistema de explotación Mijares-Plana de Castellón (ver tabla 5.1) existe un complejo sistema de regadío que sigue un modelo de uso conjunto bastante eficiente, que incluye el uso de aguas superficiales (regulación mediante los embalses de María Cristina y Fichar), subterráneas y mixto con canales de riego (cota 100 y 200). Durante los años hidrológicos con precipitaciones normales, teniendo en cuenta que la precipitación media anual de la zona es de 505 mm, y en los años húmedos la aportación superficial a los sistemas de riego es la

dominante, siendo muy escasos los bombeos para uso agrícola. Sin embargo esta situación se invierte durante los períodos de sequía (figura 5.3), cómo los acaecidos a escala de cuenca, entre los años hidrológicos 91-92 al 94-95 y del 97-98 al 99-2000 y más recientemente a lo largo de los años 2004-2005 a 2005-2006. En estos años la regulación del río Mijares hace que no sea posible atender la demanda de los regadíos dotados con aguas superficiales, por lo que éstas se complementan mediante el bombeo y posterior vertido a las acequias y canales de riego.

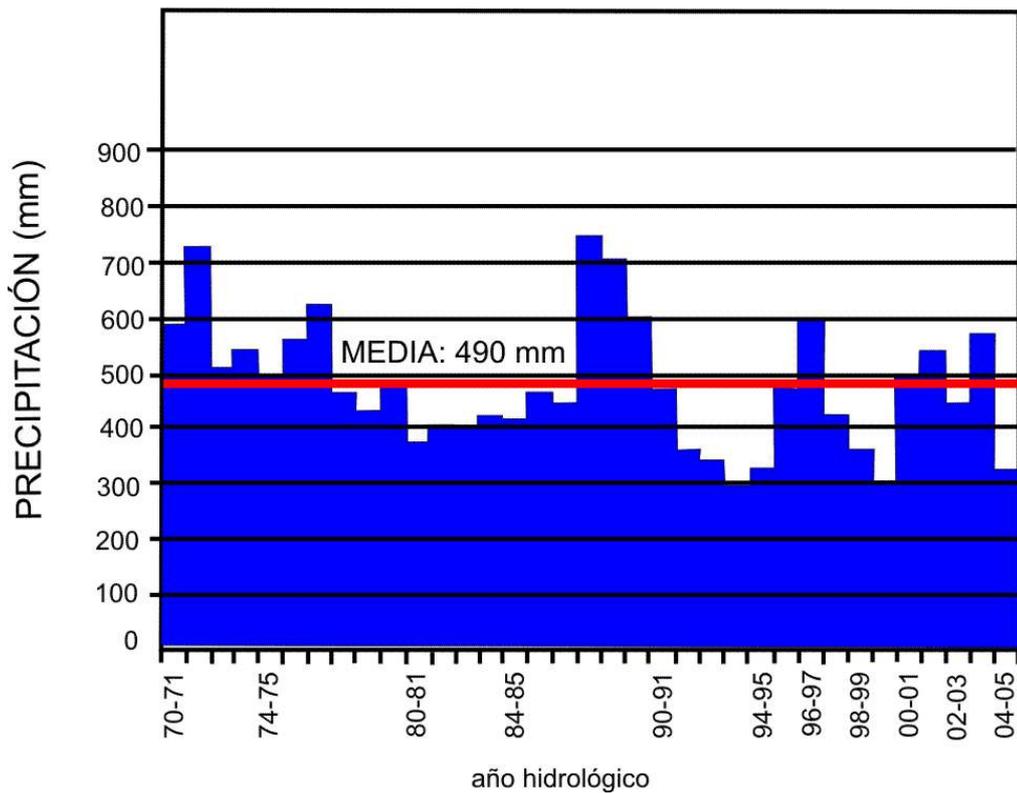


Figura 5.3. Precipitación en la cuenca del Júcar. Modificado de CHJ (2005)

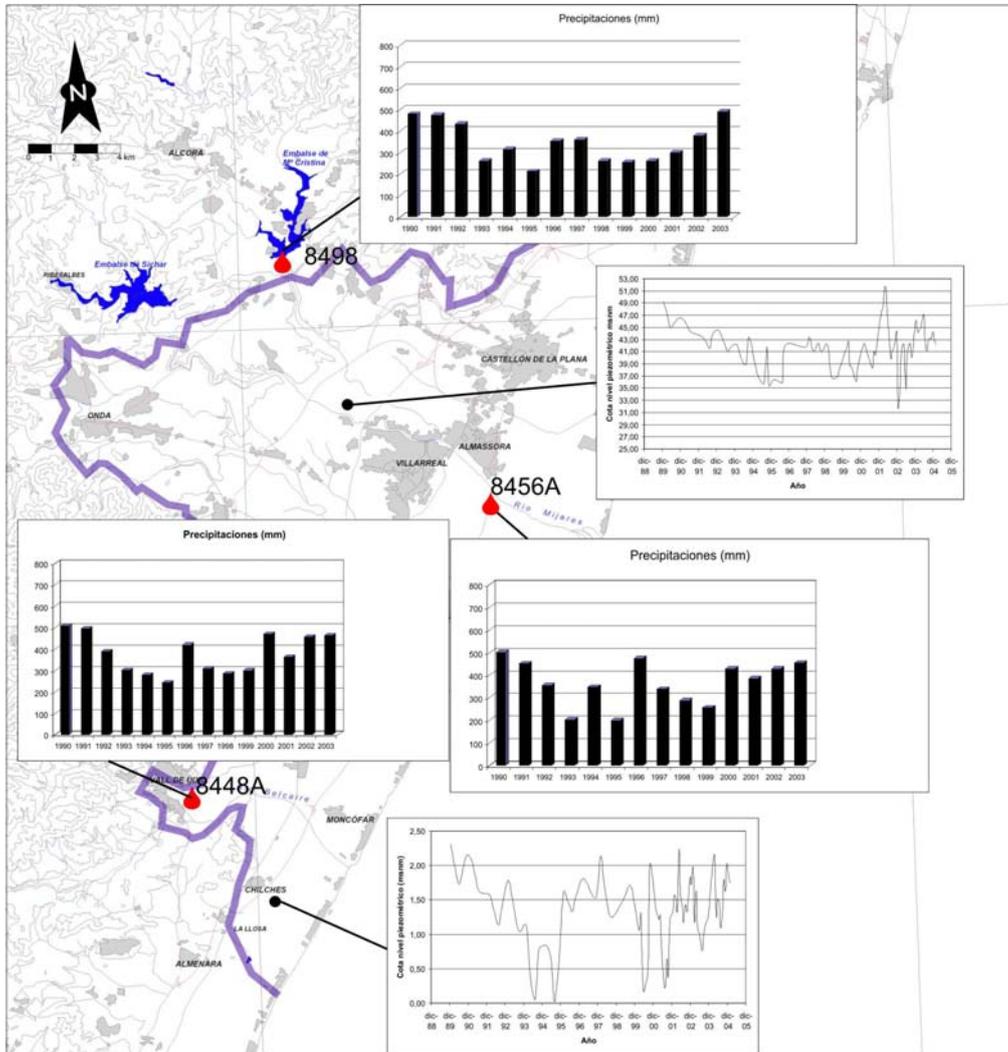


Figura 5.4. Precipitaciones medidas en tres estaciones meteorológicas de la Plana de Castellón -periodo 1990-2003- (histogramas). Comparación con la evolución del nivel del agua subterránea en dos puntos de control piezométrico. Obsérvese el paralelismo existente entre precipitación y piezometría. Quedan perfectamente marcados los periodos seco 1991-95 y 1997-2000.

Tabla 5.1. Características de las unidades de demanda agraria asociadas al Sistema de Explotación Mijares/Plana de Castellón (Fuente: Confederación Hidrográfica del Júcar).

Código	Nombre	Origen del Agua	Observación	Superficie Bruta(Ha)	Nombre Sist. Explotacion
081006A	Riegos tradicionales del Mijares	Superficial		14593,98335	Mijares-Plana de Castellón
081007A	C.R. Boverot	Subterráneo		943,57978	Mijares-Plana de Castellón
081008A	C.R. Canal de M ^a Cristina	Mixto		5091,92191	Mijares-Plana de Castellón
081010A	C.R. Canal de la cota 100 MD	Mixto		7829,35179	Mijares-Plana de Castellón
081011A	Nuevos Regadíos y Fuente La Llosa	Subterráneo		11860,50829	Mijares-Plana de Castellón
081012A	C.R. M.I. Canal de M ^a Cristina	Subterráneo		1388,89375	Mijares-Plana de Castellón
081013A	C.R. Canal cota 220	Mixto	incluye los riegos de Onda	11423,91036	Mijares-Plana de Castellón
081014A	Pequeños regadíos de la Plana Alta	Mixto		3111,54732	Mijares-Plana de Castellón
081015A	Pequeños regadíos Plana Baja	Mixto		1361,04477	Mijares-Plana de Castellón
081016A	Pequeños regadíos Alcalaten	Mixto		847,6072	Mijares-Plana de Castellón
081017C	Pequeños regadíos Alto Mijares	Superficial		3090,01327	Mijares-Plana de Castellón

Este es el motivo por el que durante los periodos de uso intensivo de las aguas subterráneas se producen fuertes descensos en

las zonas de bombeo. En los mapas de piezometría 5.1 a 5.9 y en las figuras 5.5 y 5.6 se observa esta circunstancia, especialmente en las zonas situadas al norte de Nules, río Belcaire-Rambleta y Chilches.

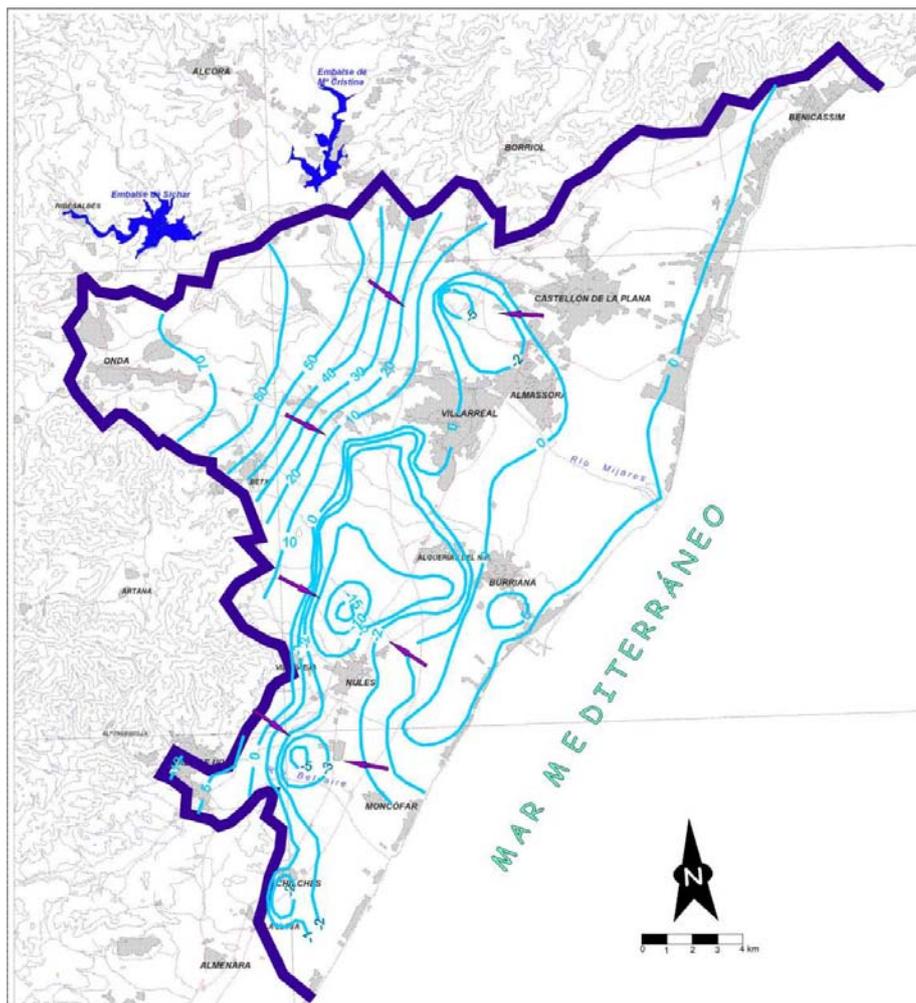


Figura 5.5. Piezometría en verano de 1995. Obsérvense los conos de depresión en los sectores del río Belcaire, Nules, Chilches y Castellón Almassora. Esta situación se originó tras el largo periodo de sequía que tuvo lugar entre los años 1991 a 1995.

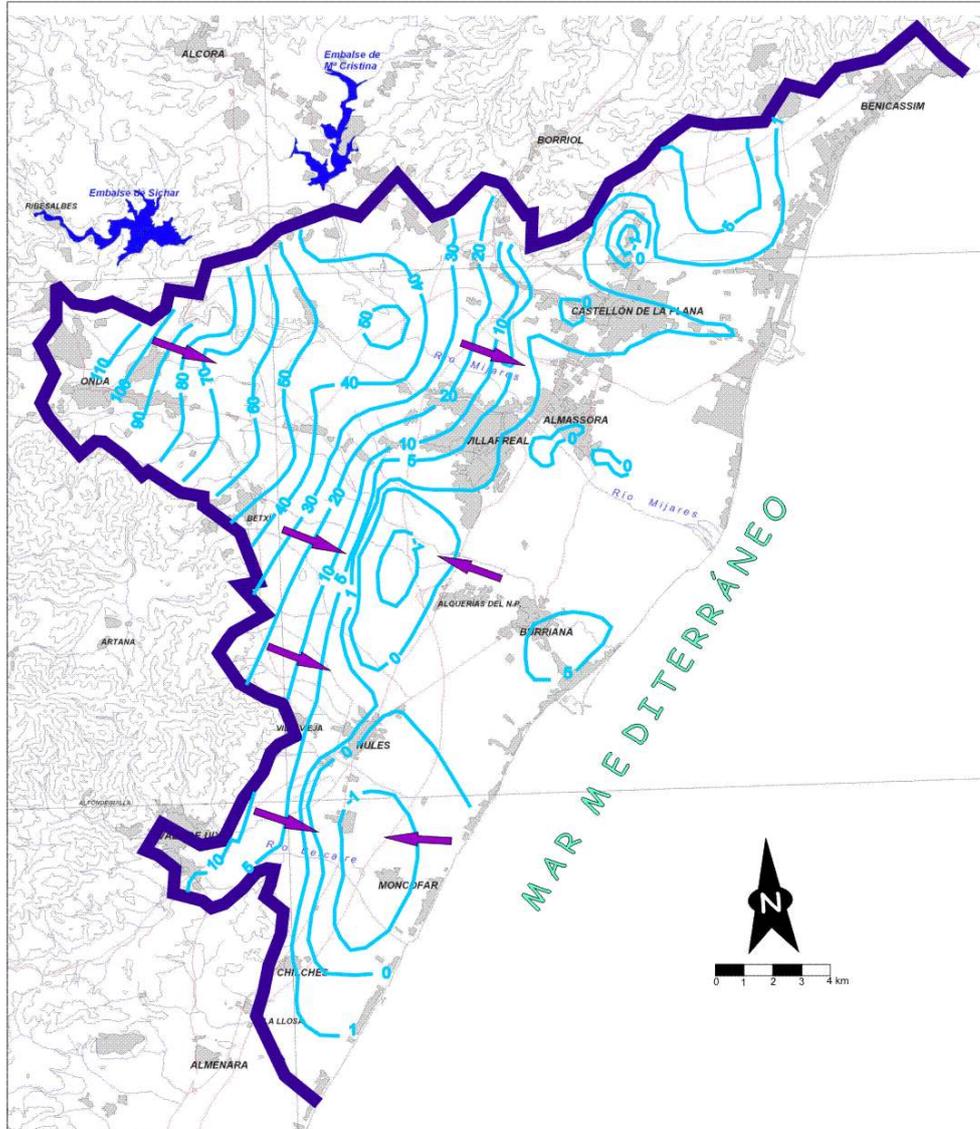


Figura 5.6. Piezometría en octubre de 1998. Tras un periodo húmedo en los años hidrológicos 1995-96 y 1996-97, comenzó otro periodo seco. De nuevo las extracciones provocaron conos piezométricos en la zona del río Belcaire-Rambleta y al norte de Nules.

Esta circunstancia tiene especial importancia en los que respecta a la calidad del agua subterránea, como se verá en los próximos apartados.

5.3. Calidad del agua subterránea

Las aguas subterráneas presentan gran variedad de facies hidroquímicas, dependientes en gran medida de la calidad del agua de recarga. En el sector septentrional la recarga procede principalmente del dominio del Maestrazgo, constituido principalmente por materiales cretácicos y jurásicos. En este caso las facies predominantes son bicarbonatadas-sulfatadas cálcicas, mientras que en sector meridional, donde la recarga procede del dominio de la Sierra del Espadán, constituida por materiales triásicos, las facies predominantes son sulfatadas cálcico magnésicas. En la franja costera, y en algunos sectores del interior la facies clorurada sódica es la principal. Ello se debe a la afección por intrusión marina. Este hecho adquiere especial relevancia en las zonas de Moncófar y la Rambleta (Vall d'Uixó), debido a las fuertes extracciones para riego, a las que se somete el acuífero.

La mineralización suele crecer en la dirección del flujo subterráneo, evolucionando desde aguas con residuos secos del orden de 525 mg/L, en los casos más favorables, a otros cuyos valores más usuales se aproximan a 1.500 mg/L. Esta distribución general presenta excepciones en amplias zona de la Plana. Así, en las inmediaciones del río Mijares la mineralización de las aguas suele ser inferior a la que a priori debería corresponderle, dada su proximidad al litoral, fenómeno sin duda achacable a las fuertes recargas provenientes de los excedentes de regadíos con aguas superficiales del río Mijares, y directamente del propio río.

En contraposición la mineralización crece notablemente en sectores localizados, generalmente coincidentes con zonas de piezometría muy deprimida, en donde la intrusión marina, o en su caso la formación de domos salinos bajo las captaciones más significativas,

propician que las aguas alcancen un residuo seco de hasta 5.500 mg/L en los casos más extremos.

La calidad natural de las aguas subterráneas, de por sí mediocres, están muy deterioradas por factores antrópicos, con elevada concentración en nitratos. En la mayoría de los puntos los contenidos están comprendidos entre 85 y 120 mg/L aunque sumamente irregular. Su presencia en el acuífero se debe a la aplicación de fertilizantes y, de forma relacionada, por el reciclaje de nitratos en el propio agua de riego. Como promedio se estima que entre el 80 y 90 % de los nitratos aplicados se lixivian hacia el acuífero.

El contenido en sulfatos también muestra un progresivo incremento y en el 62% de los puntos muestreados se sobrepasa la concentración de 400 mg/L.

El contenido de cloruros se mantiene prácticamente estacionario en las aguas no pertenecientes a la facies clorurada sódica y se encuentra en progresivo aumento en zonas actualmente afectadas por intrusión marina. En el área de Moncófar-Chilches la concentración supera los 2.000 mg/L. Dentro del área de Benicasim se superan los 1.000 mg/L.

Por el contrario, el mínimo contenido en cloruros se presenta en las inmediaciones del río Mijares por las razones antes aducidas, con valores comprendidos entre los 50 y 100 mg/L.

La evolución del residuo seco de las aguas no presenta una tendencia claramente definida en las zonas no afectadas por la intrusión salina, donde los valores más usuales están comprendidos entre 600 y 1.200 mg/L. Por el contrario en las zonas en donde este fenómeno es acusado el contenido aumenta progresivamente hasta alcanzar valores máximos de hasta 5.600 mg/L.

Los valores máximos de todos estos componentes se dan en la zona de Moncófar, a excepción de los nitratos, en los que el valor máximo corresponde al punto 3025-1-0016 situado al norte de Betxí.

La contaminación orgánica no adquiere en este subsistema especial relevancia. Solamente cabe citar la presencia de nitritos en dos pozos destinados al abastecimiento de Castellón: en el primero (3025-2-0007), se registraron concentraciones de 0,11; 0,15 y 0,70 mg/L en los años 1977, 1979 y 1982, respectivamente, en tanto que en el pozo n.º 3025-3-0010, las concentraciones de nitritos detectadas fueron de 0,3 y 0,2 mg/L, en los años 1977 y 1979 respectivamente. En la actualidad, el contenido de este componente es nulo en ambos puntos.

Situación respecto a la intrusión marina

El análisis de los puntos de las redes de control de las aguas subterráneas del IGME, -piezometría, calidad e intrusión-, controladas hasta el año 2001, permiten definir una concentración promedio del ion cloruro, en la mayor parte del acuífero de la Plana de Castellón, en torno a los 200 mg/L, valor relativamente bajo para un acuífero costero (ver mapas 5.10 a 5.17 del anexo). Sin embargo se detectan dos áreas en las que existen problemas puntuales de contaminación por intrusión marina (figura 5.7). Se trata del área de Benicasim, en el extremo septentrional de la Plana, y el sector de Moncófar-Nules, en el extremo meridional.

En el sector de Benicasim, la concentración de cloruros es de unos 600 mg/L, con facies cloruradas sódico-cálcicas, que evolucionan desde 1995 a 1999 a cloruradas sódicas. Estos datos evidencian que existe un proceso de intrusión en estado incipiente, ya que la concentración de cloruros se mantiene en unos valores que aunque

son elevados con respecto al promedio del acuífero, se pueden considerar como relativamente moderados.

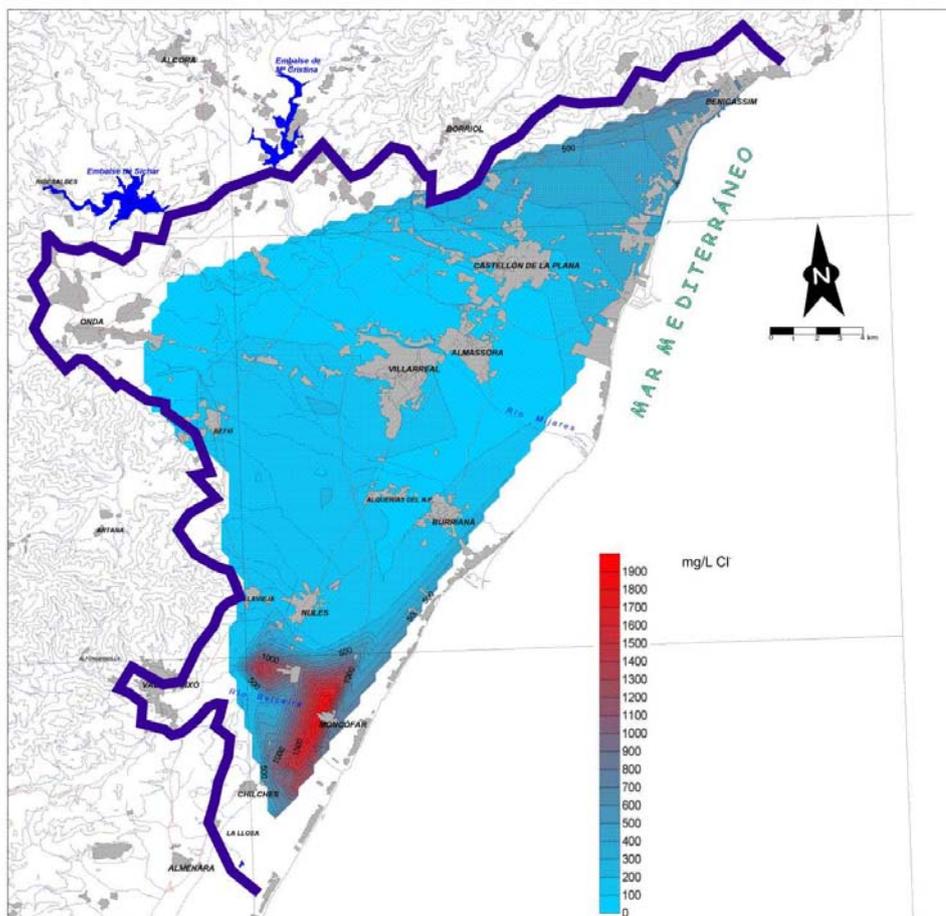


Figura 5.7. Concentración del ion cloruro en las aguas subterráneas en octubre de 1995. Compárese con la figura 5.4. Las concentraciones de hasta 1.990 mg/L coinciden con la zona de depresión piezométrica del área del río Belcaire-Rambleta. En la zona de Benicassim, aunque con concentraciones mucho más moderadas (600 mg/L), se aprecian indicios de intrusión marina incipiente.

En el área de Moncófar (río Belcaire-Rambleta), las concentraciones del ion cloruro oscilan entre 1.600 y 2.000 mg/L, coincidiendo los valores máximos con una zona de depresión

piezométrica, bajo el nivel del mar, llegándose a alcanzar cotas de -4 m s.n.m (figura 5.5). Las facies son cloruradas Ca-Mg-Na.

En ambos casos, existen fuertes extracciones, en el sector norte para uso agrícola y urbano, y en el sector meridional para uso agrícola. El proceso de intrusión detectado se atribuye a ascensos de domos de agua de mar “*up conning*”, provocados por las extracciones, que son más fuertes y abundantes en el sector de Moncófar que en el de Benicasim. La mayor amplitud de la anomalía de Moncófar unido a la depresión piezométrica existente, hace pensar en la coalescencia de varios domos.

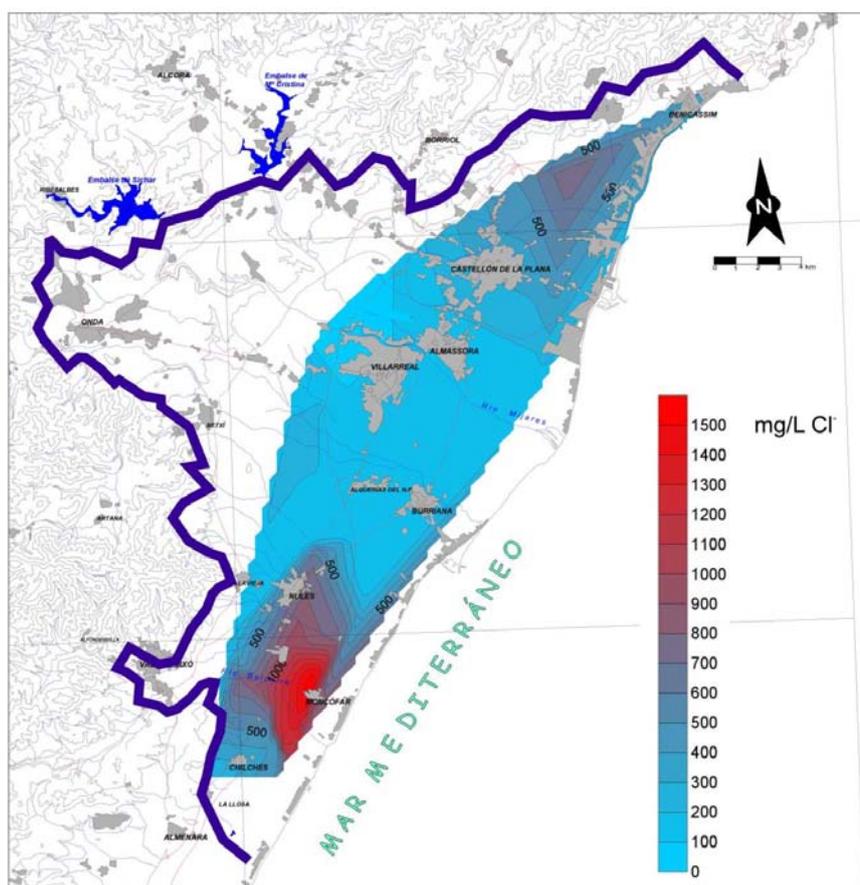


Figura 5.8. Concentración del ion cloruro en las aguas subterráneas en octubre de 1998. Persisten las zonas con intrusión marina de Benicasim y Moncófar río Belcaire-Rambleta, identificadas en 1995 (figura 5.6.). Comparar con la figura 5.5 donde se muestra la situación de la piezometría en la misma fecha.

Es preciso remarcar la coincidencia espacial entre la zona afectada por intrusión marina de Moncófar (río Belcaire-La Rambleta), y las zonas donde se detectó la presencia de mercurio en los trabajos que se indicaron en el capítulo de antecedentes (ver figura 3.1.)

Situación respecto a contaminación por metales pesados

Los principales problemas de contaminación por metales pesados aparecen restringidos al sector meridional del acuífero, en concreto en las zonas de Vall d'Uixó y Moncófar. Los metales presentes en mayor cantidad son el cromo y el mercurio. Con respecto al primero, con concentraciones del orden de 25 µg/L, su origen se debe a los vertidos procedentes de la industria del curtido en el Río Belcaire. Así quedó manifiesto en el muestreo realizado en las aguas residuales industriales de la depuradora de Mare Nostrun, que depura las aguas residuales de la industria del curtido en Vall d'Uixó, y donde se obtuvieron 0,261 mg/L de Cr. Este metal es ampliamente usado en la elaboración de tintes en la industria del curtido. Cabe indicar que no se ha detectado presencia de cromo en las aguas subterráneas en ninguno de los análisis realizados. Este hecho contrasta con los resultados obtenidos en las muestras de suelos. En la totalidad de las 15 muestras analizadas se han detectado valores elevados de este metal, pero lo más significativo es que en 13 de estas muestras los valores indican contaminación según los valores manejados en la legislación holandesa en materia de suelos.

En el caso del mercurio, y a lo largo de las campañas de muestreo llevadas a cabo en el proyecto, se ha detectado su presencia en las aguas subterráneas en los mismos sectores donde apareció en los estudios previos, es decir en los sectores de La Rambleta, Montalar embalse, Villavieja, y los materiales triásicos de borde: Miramar-

Corraliza. El sector más afectado es el de La Rambleta, donde se han obtenido valores de hasta 21 $\mu\text{g/L}$ en el pozo de la sociedad de riego Unión Agrícola, en el año 2005. Sin embargo, no se han detectado valores significativos de mercurio en las muestras de suelo, excepto en una muestra tomada en el entorno de una explotación minera en los materiales triásicos de borde (0,77 mg/Kg de Hg) y en el lecho del río Belcaire, justo en el punto de vertido de la depuradora de Mare Nostrum, con un contenido de 0,86 mg/Kg de Hg). Estos valores superan el umbral de 0,50 mg/Kg de Hg considerados por la legislación holandesa para suelos contaminados. En las 13 muestras restantes no se supera este valor, aunque se ha detectado en todas las muestras situadas en la mitad meridional de la Plana de Castellón. En las muestras situadas en la mitad norte de la Plana de Castellón ni siquiera se supera el límite de detección de 0,1 mg/Kg.

El origen de este metal es incierto, ya que caben diversas fuentes. Entre las antrópicas, destacan: vertederos de residuos sólidos, tanto urbanos como industriales, vertidos de efluentes líquidos industriales a cauces superficiales e incluso vertidos directos al acuífero mediante inyección. El principal problema para atribuirle un origen antrópico es encontrar la fuente generadora de mercurio, es decir, la actividad que crea residuos con mercurio. En principio no existe en la Plana de Castellón una industria generalizada relacionada directamente con el uso del mercurio, aunque sí de manera secundaria. Por ello se ha tenido también en cuenta una posible fuente natural de este metal. Estos aspectos serán tratados con más detalle en el capítulo 6 de este informe.

Con respecto al resto de metales pesados analizados, solo se ha detectado Zn de manera significativa en algunas muestras de agua subterránea, en las zonas de Betxí-Villarreal-Rambleta-Miramar-Corral

Blanc-Chilches. También se han encontrado metales pesados superando los límites considerados para suelos contaminados (según la legislación holandesa) en algunas muestras de suelos (Cu, Pb, Zn, As, Ba) e incluso en el agua de lluvia (Zn y Ni), en algunos casos con valores muy elevados. Los resultados analíticos serán presentados y discutidos en el capítulo 8 de este informe.

6. FUENTES POTENCIALES DE METALES PESADOS EN LA PLANA DE CASTELLÓN

6.1. Introducción

Los metales se encuentran entre los materiales más útiles que se conocen. Fueron los primeros elementos que conocieron los seres humanos y han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de la civilización.

En el proceso de utilización de los metales, se extraen las menas de los yacimientos minerales, se funden y refinan hasta obtener metales y se convierten en bienes de consumo que, después de usados, se desechan. Durante cada una de estas operaciones se liberan metales al ambiente. La minería expone las rocas ricas en metales a una meteorización acelerada. La fundición y el refinado provocan a menudo la liberación de pequeñas cantidades de metales como productos secundarios. En el transcurso de su empleo, los metales están sujetos a corrosión y desgaste, y finalmente se convierten en residuos. Todo lo cual conduce a su dispersión en el medio.

Por otro lado, los metales se movilizan con independencia de las actividades humanas. Se conocen ciclos naturales en los que los metales van desde las rocas al suelo, de allí a los organismos vivos, al agua, a los sedimentos, y finalmente, de nuevo a las rocas.

Sin embargo, las actividades humanas han amplificado las concentraciones de metales en el medio. En las últimas décadas, cuando las nuevas tecnologías y el avance de la ciencia han permitido la

extracción de grandes cantidades de minerales y su aplicación en la industria para la fabricación de nuevos productos y la mejora de la calidad de otros, el deterioro del medio se ha acelerado, las grandes cantidades de residuos generados no se han tratado, en muchos casos, de forma adecuada, sino que se han acumulado inadecuadamente, constituyendo importantes focos de contaminación.

Por añadidura, los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más peligrosos, ya que, además de su alta toxicidad, suelen ser sustancias muy estables y tienen un gran poder de acumulación en la cadena trófica (bioacumulación).

La estabilidad de los metales se debe a que no se degradan ni biológica ni químicamente en la naturaleza. Los compuestos que los contienen pueden alterarse, pero los metales permanecen inalterados. Al contrario, en algunos casos, tales reacciones desembocan en formas más tóxicas del metal, y el mercurio es un ejemplo de ello. La estabilidad de los metales les permite mantenerse inalterados en el medio, en el cuál pueden dispersarse lentamente con el paso de los años.

Su toxicidad y su persistencia en el medio son tanto más graves cuánto se añade su gran poder de acumulación a lo largo de la cadena trófica, con lo que se produce un importante efecto de concentración en los últimos eslabones de la misma y por tanto, un peligro directo para el hombre.

Los efectos nocivos del MeHg fueron conocidos a fines de los años 1950 y principios de los años 1960 por el consumo de pescado contaminado en la bahía de Minamata (Japón), cuya principal industria era una planta química que arrojaba sus emanaciones directamente al agua de la bahía. La planta usaba mercurio inorgánico y parte de este era

metilado antes de ser vertido en la bahía. Se ha descrito que con el tiempo llegaron a intoxicarse 121 personas y 46 murieron (Klaassen 1991). Otro incidente ocurrió en Irak en 1972. En otoño de 1971, Irak importó gran cantidad de semillas de cebada y trigo tratadas con pesticida a base de MeHg y las distribuyó para su siembra en la primavera de 1972. A pesar de las advertencias oficiales, el grano fue molido y la harina se usó para hacer pan. Como resultado, más de 6.500 personas fueron hospitalizadas y 500 fallecieron.

6.2. Mercurio natural

El mercurio está presente de forma natural en todos los compartimientos del medio ambiente (litosfera, atmósfera, hidrosfera y biosfera). Como el resto de los metales pesados, aparece en los suelos formando parte de los materiales originarios, fundamentalmente en minerales primarios como inclusiones de sus sulfuros correspondientes, y como sustituciones isomórficas por otros metales constituyentes de silicatos, óxidos, carbonatos, etc.

Se considera que la alteración de las rocas es una de las principales vías de aporte de metales pesados a los diferentes ecosistemas (González, *et al.*, 2003). El contenido de mercurio en diferentes rocas se expone en la tabla 6.1.

El sulfuro de mercurio mayoritario, el cinabrio, se asocia a rocas volcánicas y manantiales calientes, lo que sugiere un origen cortical profundo o mantélico (UJI, 1999). En los límites de las placas tectónicas, donde la tectónica y la actividad termal es más importante, aparecen los principales depósitos de mercurio. También se ha constatado el aumento de mercurio en las áreas sísmicas.

Por otra parte, el mercurio puede ser incorporado a la atmósfera debido a la desgasificación natural de la corteza terrestre, las emisiones volcánicas y el terminalismo. En concreto, las emisiones volcánicas en la cuenca Mediterránea se estiman en 70-620 Kg/año (MAYASA, 2001). Sin embargo, la mayor fuente natural de emisión a la atmósfera mediterránea es la procedente del agua del mar Mediterráneo con una cantidad próxima a las 60 tm para toda la cuenca (MAYASA, 2001). Esta emisión contribuye con el 3 % de la evasión oceánica global, aunque la extensión superficial del mar Mediterráneo representa solo el 0,5 % del total de las superficies oceánicas.

Una vez que el mercurio de origen natural se libera al medio ambiente, ya sea en el suelo por alteración de los componentes sólidos procedentes de mineralizaciones presentes en el sustrato o se libere directamente en la atmósfera procedente de fuentes termales o emisiones volcánicas, se incorporará al ciclo del mercurio, que interrelaciona los diferentes medios, de modo que el mercurio se irá transformando y pasando de un medio a otro.

La concentración de mercurio ha sido estimada para los diferentes sectores en los que se puede compartimentar el medio ambiente. Una de estas estimaciones, procedente de un informe de la OECD, de se expone en la tabla 6.2.

Tabla 6.1: Concentración de Hg en rocas y en gas natural (OECD, 1994)

Tipo de roca	Rango	Media	Fuente
Rocas ígneas:	(µg/Kg)	(µg/Kg)	
Rocas ultrabásicas	7-250	168	Modificado de Jonasson y Boyle (1979)
Rocas básicas			
intrusivas	5-84	28	
efusivas	5-40	20	
Rocas intermedias			
intrusivas	13-64	38	
efusivas	20-200	66	
Rocas ácidas			
intrusivas	7-200	62	
efusivas	2-200	62	
Rocas alcalinas (datos principalmente de los macizos Khibina y Lovozero, Rusia)	40-1400	450	
Rocas sedimentarias:	(µg/Kg)	(µg/Kg)	
Sedimentos recientes			Modificado de Jonasson y Boyle (1979)
de arroyos y ríos	10-700	73	
de lagos	10-700	73	
de océanos	<10-2000	100	
Areniscas, arcosas, conglomerados.	<10-300	55	
Pizarras y argilitas			
Pizarras, arcillas y argilitas	5-300	67-437	
Pizarras carbonosas, bituminosas	100-3250		
Calizas, dolomías	40-220	40	
Evaporitas	40-60	25	
Yesos, anhidrita	20-200	30	
Halita, silvinita	20-200	30	
Rocas fosfatadas (Florida)		120	
Rocas metamórficas:	(µg/Kg)	(µg/Kg)	
Cuarcitas	10-100	53	Modificado de Jonasson y Boyle (1979)
Anfibolitas	30-90	50	
Corneanas	35-160	225	
Esquistos	10-1000	100	
Gneises	25-100	50	
Mármoles, dolomitas cristalinas,...	10-100	50	

Tipo de roca	Rango	Media	Fuente
Rocas orgánicas/Combustibles fósiles:	(µg/Kg)		
Turba	60-330		
Carbón	10-8530		
Carbón en cuencas mercuríferas	100-300000		
Petróleos	20-2000		
Petróleos en cuencas mercuríferas	1900-21000		
Gas natural		0-450 mg/m ³	
Abundancia cortical promedio		20-80 ppb	Skinner B.J.; Mason y Moore (1982)

Tabla 6.2: Concentración de Hg en sectores natural (OECD, 1994). p.s.= peso seco; p.f.= peso fresco

Sector	Rango	Media/Comentarios	Fuente
Suelos:	(mg/Kg p.s.)		
Rocas ígneas y minerales	0.03-0.1	El valor medio para suelos de Europa (capa de humus de 10 cm) es de 120 g /ha (Koronowski 1973, Bombach et al. 1975)	Rundgre et al. 1992, Lindqvist et al. 1991
Suelos agrícolas	0.03-0.15		
Suelos contaminados (antropogénico)	10-100 veces más		
Entradas a suelos:			
por fertilizantes	<10 g/km ² /año		
por lodos	< 1g/km ² /año		
tratamiento semillas	20 g/km ² /año		
Aire:	(ng/m³)		
Áreas remotas	1-4		Lindqvist et al. 1991
Industrial	20-50		
Agua:	(ng/litro)		
Mercurio total:			Cossa et al. 1990; Lee & Iverfeldt. 1991
aguas subterráneas	0.5-15		
aguas de lagos	2-12		
Ríos	0.01-6		
agua de mar	0.05-3		

Sector	Rango	Media/Comentarios	Fuente
metilmercurio:			
aguas de escorrentías	0.4-0.6		
aguas de lagos	0.04-0.8		
aguas de lluvias	< 0.5-0.6		
Sedimentos:	(mg/Kg p.s.)		Cossa <i>et al.</i> 1990
no contaminados	0.05		
normales	0.2-0.4		
contaminados (antropogénicos)	1->20		
Biota:	(mg/Kg p.f.)		Cossa <i>et al.</i> 1990
Peces de aguas dulces	0.2-7		
Peces marinos			
Atún	0.01-1.5		
Pez espada	0.3-7		
Moluscos (shellfish)	0.01-1		
Plantas:	(mg/Kg p.f.) <		Lindqvist <i>et al.</i> 1991
Plantas	0.1		

6.3. Mercurio antrópico

La industria aprovecha las propiedades físicas y químicas del mercurio como son su densidad, su estado líquido a temperatura ambiente, su volatilidad, su baja conductividad eléctrica, su buena conducción del calor, su color brillante o sus propiedades desinfectantes y conservativas, en un sin fin de usos en diferentes actividades (Tabla 6.3).

Tabla 6.3: Usos industriales del mercurio. Nota: en gama de grises, afirmativo; en gama de rojos, negativo; a mayor intensidad de color, mayor grado.

USOS	SUSTANCIA	SUSTITUTO		EFICIENCIA	COSTE RAZONABLE
		Si	No		
Equipos eléctricos (baterías, relés, interruptores)	Cloruro mercúrico Sulfato mercurioso Mercurio elemental Óxido mercúrico				
Baterías (electrolito, despolarizador,...)	Sulfato mercúrico Óxido mercúrico				
Lámparas fluorescentes	Mercurio elemental				
Industria cloro-alcalina	Mercurio elemental				
Minería del oro y plata	Sulfato mercúrico				
Instrumentos de medida y control (termómetros, barómetros)	Mercurio elemental				
Pigmentos (pinturas, tintas)	Óxido mercúrico Sulfuro de Hg y Cd				
Amalgamas dentales	Mercurio elemental				
Reactivos químicos	Cloruro mercúrico				
	Nitrato mercúrico				
	Mercurio elemental				
	Yoduro mercúrico				
	Nitrato mercurioso				
	Tiocianato mercúrico				
	Ioduro de potasio mercúrico Sulfato mercúrico Óxido mercúrico				
	Acetato mercúrico				
	Óxido mercúrico				
Intermediador químico	Acetato fenilmercúrico				
	Mercurio elemental				
	Sulfato mercúrico				

USOS	SUSTANCIA	SUSTITUTO		EFICIENCIA	COSTE RAZONABLE
		Si	No		
Catalizador	Fulminato de mercurio				
	Acetato fenilmercúrico				
Preservador preparados	Nitrato fenilmercúrico				
	Cloruro fenilmercúrico				
Desnaturalizante de alcohol etílico	Acetato fenilmercúrico				
	Nitrato fenilmercúrico				
Fabricación mercuriales	Óxido mercúrico				
	Cloruro mercúrico				
	Bromuro mercúrico				
	Benzoato mercúrico				
	Cloruro de amonio mercúrico				
	Sulfato oxido de mercurio				
	Oleato mercúrico				
	Mercurio elemental				
	Ioduro mercurioso				
	Ioduro de potasio mercúrico Óxido mercúrico				
	Metilmercurio NTA				
	Dicianamida metilmercúrica				
	Acetato fenilmercúrico				
	Cloruro fenilmercúrico				
	Nitrato fenilmercúrico				
Medicación (antisépticos, desinfectantes,...)	Mercaptomerin Metilmercurio Nucleato de mercurio (desinfectante)				
Medicación (veterinaria)	Cloruro de amonio mercúrico				
	Mercurio elemental				
	Ioduro mercúrico				
	Ioduro de potasio mercúrico Óxido mercúrico				
	Nitrato fenilmercúrico				

USOS	SUSTANCIA	SUSTITUTO		EFICIENCIA	COSTE RAZONABLE
		Si	No		
	Mercaptomerin				
Cosméticos (productos para cuidado de la piel)	Nitrato mercúrico Óxido mercúrico				
Desinfectar Instrumentos	Acetato fenilmercúrico				
	Nitrato fenilmercúrico				
Embalsamación	Cloruro mercúrico				
Germicida	Nitrato fenilmercúrico				
	Oleato mercúrico (pinturas)				
	Mercurio elemental(pinturas) Óxido mercúrico				
	Metilmercurio NTA (semillas) Dicianamida metilmercúrica				
	Acetato fenilmercúrico				
	Nitrato fenilmercúrico				
	Metilmercurio				
Fungicidas	Acetato metoxietilmercurico				
Pesticidas	Cloruro mercúrico Nitrato mercúrico Mercurio elemental				
Insecticida	Cloruro mercúrico				
Lubricante	Mercurio elemental				
Intensificador en fotografía	Cloruro mercúrico Tiocianato mercúrico				
Fuegos artificiales	Tiocianato mercúrico				
Tratamiento metales (dorado al fuego, ennegrecimiento de latón,...)	Cloruro mercúrico Nitrato mercurioso Nitrato mercúrico				

USOS	SUSTANCIA	SUSTITUTO		EFICIENCIA	COSTE RAZONABLE
		Si	No		
Tratamiento de madera	Cloruro mercúrico Metilmercurio Dicianamida metilmercúrica Metilmercurio Fosfato etilmercúrico				
Tratamiento de árboles	Óxido mercúrico Nitrato fenilmercúrico				
Protector de semillas	Óxido mercúrico Acetato metoxietilmercurico				
Curtido de pieles	Cloruro mercúrico				
Fabricación de pulpa y papel	Mercurio elemental				
Colorantes	Sulfuro de mercurio y cadmio				
Fabricación de espejos	Mercurio elemental				
Detonadores	Fulminato de mercurio				

Considerando los diferentes usos, según fuentes de la OECD, en 1986, se estimó que la utilización del mercurio elemental se distribuía del siguiente modo: en la fabricación de elementos eléctricos ascendía al 56 %, en la producción electrolítica de cloro y sosa cáustica al 12 %, en pinturas al 10 %, en instrumentos industriales y de control al 6 %, mientras que otras utilizations (preparaciones dentales, fabricación de catalizadores industriales, pesticidas, uso general en laboratorios, productos farmacéuticos, etc.) sumaban un 16 %.

Además, del uso directo en la industria, existen otros procesos que actúan como fuentes del mercurio en el medio como los combustibles o la industria del carbón.

Por tanto, la contaminación del agua por mercurio es producida fundamentalmente por industrias químicas que producen cloro, fábricas de fungicidas y de pinturas contra hongos, de plásticos, por minas de cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS), en la extracción de oro y de plata por el método de amalgamación y por las refinerías del petróleo. Se considera que la mitad del mercurio extraído es arrojado al medio ambiente, una parte en forma de vapor a la atmósfera y otra en los desechos industriales al suelo y al agua.

6.3.1 Industria del carbón/combustibles

El carbón contiene mercurio en cantidades traza, puede variar entre 0,01-8,530 mg Hg/Kg (la media de contenido en mercurio de los carbones es de 0,16 ppm para la antracita, 0,11 ppm para la hulla, 0,11 ppm para el lignito pardo y 0,07 ppm para el lignito negro) aunque en carbón procedente de cuencas mercuríferas, el rango puede aumentar hasta 0,02-300 mg Hg/Kg. Por tanto, dadas las grandes cantidades de carbón que se quema, se liberan cantidades considerables de Hg al medio ambiente.

La combustión de carbón en plantas térmicas e instalaciones industriales es la fuente dominante en los países en desarrollo de Asia, Europa Oriental y la antigua U.R.S.S. (MAYASA, 2001). De hecho, se considera que las centrales térmicas de carbón son la fuente individual más importante de contaminación de mercurio. A partir del análisis sobre el contenido en mercurio del carbón consumido en más de 1.200 centrales térmicas de USA en 1999, se encontró que cada año unas 49 toneladas de mercurio se emiten directamente al aire.

El estudio (MAYASA, 2001), también halló que una cantidad similar de mercurio –unas 40 toneladas- se acumulaban en los residuos de la planta cuando los filtros diseñados para capturar azufre y otros contaminantes atmosféricos retienen una porción del mercurio contenido en los gases emitidos por las chimeneas.

Cada año esas 40 toneladas de mercurio contenido en los residuos de la combustión se depositan en vertederos o balsas de almacenamiento, o se emplean para fabricar hormigón, carreteras, ladrillos o tabiques prefabricados para la construcción, y fundamentalmente en cementeras. Es probable que una cantidad significativa de este mercurio también se evacue a la atmósfera, añadiéndose a la contaminación de mercurio causada por las centrales térmicas.

Una contaminación adicional, estimada en 10 toneladas, se produce durante el lavado del carbón previo a su consumo en las centrales térmicas, con una disminución del contenido previo de mercurio en el mineral de un 20%. Esto hace que la cantidad total de contaminación por mercurio imputable a la combustión de carbón para generar electricidad alcance prácticamente las 100 toneladas.

En España también se han realizado estudios similares y se considera que se habrían emitido a la atmósfera, durante el año 1999, 2.339 Kg. de mercurio mientras que 1.871 Kg. permanecerían en los residuos y 468 Kg. en el proceso de lavado, un total de 4.679 Kg. de mercurio generados.

En cuanto al contenido en trazas del carbón, para el caso concreto del mercurio, el informe "Balance de Elementos en el ciclo de Combustión de una Central Térmica de Carbón" (Romero Pena, *inédito*),

(concretamente la C.T. de As Pontes -A Coruña-), asigna al Lignito pardo un contenido en Hg entre 0,42-0,75 ppm además de presentar unos niveles muy bajos de recuperación del mismo a lo largo del proceso donde entre un 80 y 90% del mercurio contenido en el carbón de entrada saldría sublimado con los gases de chimenea. Un segundo informe, "Análisis y formas de combinación de mercurio en el carbón", (Rodríguez Alonso, *inédito*), asigna a la antracita una concentración media de 0,26 ppm, a los bituminosos 0,17 ppm y a la única muestra de submituninosos 0,23 ppm. Respecto a la distribución de las emisiones, coincide con el anterior para las centrales de carbón pulverizado, la más utilizadas mientras que el resultado sería más similar al del estudio de USA para centrales de lecho fluidizado.

Por su parte, la combustión del petróleo da cuenta de una fracción significativa (4-16 %) del Hg emitido en cada región (MAYASA, 2001). El mercurio puede estar presente en crudos petrolíferos en el rango de 1,9-21 mg/Kg.

Finalmente, el contenido de mercurio en betunes, hidrocarburos sólidos, asfaltos, etc. puede variar entre 2-900 mg/Kg.

6.3.2. Industria del cloro álcali

La plantas de esta industria se reconocen como una importante fuente de emisión de Hg a la atmósfera, que se estimó en 18 % en 1982 en Europa (Biester, *et al.*, 2002). En este mismo sentido, en el informe de MAYASA (MAYASA, 2001) se considera que la mayor fuente puntual en Europa hasta 1990 fueron las antiguas plantas cloroalcalinas y de acetaldehído en Schkopau (este de Alemania), con una emisión de más de 50 t/año en 1990 (las emisiones en 1994 se estimaron en 2-4 t/año).

El impacto ambiental de las plantas cloro-alcálicas alcanza los 2-5 Km. del punto de emisión a favor del viento (MAYASA, 2001).

En la producción de cloro y sosa cáustica por electrolisis de salmuera, se utiliza mercurio en su forma metálica líquida como electrodo y también como “solvente”, o amalgamador, para el sodio. Teóricamente, por lo menos, debería existir un pequeño consumo de mercurio en el proceso productivo debido a pequeñas pérdidas. Pero, antes de 1970, era necesario aumentar entre el 5-10% de su reversa anual.

Un ejemplo de contaminación por mercurio sucedió en el estuario de Turtle Creek, cerca de Brunswick (Georgia), que recibió el efluente de una planta cloroalcalina entre 1957-89. La filtración de sosa cáustica alteró radicalmente la química del agua subterránea puesto que el pH alcalino causó la extracción de la materia orgánica del suelo y condujo a un fraccionamiento inusual del mercurio casi completamente a la fase disuelta (Turner & Southworth, 1999).

En otro caso, se encontró agua subterránea contaminada debajo de una antigua planta cloroalcalina en McIntosh, Alabama, con niveles de Hg en el rango de 20-50 µg/L (Turner & Southworth, 1999).

6.3.3. Reciclaje de vehículos

Los automóviles reciclados constituyen una de las principales fuentes de contaminación por mercurio en América del Norte, según un informe publicado en enero de 2001. Cada año, en Estados Unidos y Canadá, alrededor de 12 millones de automóviles van a dar al depósito de chatarra. Las carrocerías se desmenuzan para recuperar diversos metales y el acero se recicla en hornos de arco eléctrico, pero antes de este proceso se retiran del vehículo componentes reutilizables, fluidos del

motor y neumáticos, pero no los interruptores con contenido de mercurio, lo que provoca la liberación al medio ambiente de entre 8.8 y 10.2 toneladas métricas anuales de este elemento, la mayor parte en forma de emisiones atmosféricas de los citados hornos.

Hace ya mucho tiempo se reconoció que incineradores de residuos sólidos y plantas generadoras de electricidad alimentadas con carbón están entre las principales fuentes de contaminación por mercurio. De acuerdo con el informe Sustancias Tóxicas en Vehículos: Mercurio (Toxics in Vehicles: Mercury), elaborado con fondos del FANCA por Great Lakes United, el Centro de Ecología de Ann Arbor, Michigan, y el Centro de Productos Limpios y Producción Limpia de la Universidad de Tennessee, la industria de reciclaje de acero ocupa el cuarto lugar entre las principales fuentes de emisiones de mercurio al medio ambiente, y el reciclaje de automóviles es quizá la actividad que más contribuye por sí sola a dichas emisiones. El informe calcula que los 235 millones de automóviles que hoy transitan por EU y Canadá contienen entre 175 y 200 toneladas métricas de mercurio, que podrían liberarse al medio ambiente cuando los vehículos concluyan su vida útil y sean reciclados.

El mercurio se utiliza sobre todo en interruptores de cofres y cajuelas y cada interruptor contiene cerca de un gramo del elemento. De acuerdo con el informe, en 1996 se utilizaron 11,2 toneladas métricas de este metal en autos nuevos. La industria informa que la cantidad de mercurio contenida en interruptores de iluminación eléctrica disminuyó entre 62 y 77 por ciento entre 1996 y 1999. Sin embargo, está aumentando la cantidad utilizada en otros componentes; por ejemplo, el uso de mercurio en sistemas de frenos antibloqueo creció entre 130 y 180 por ciento en esos mismos años. El elemento también se encuentra en luces de alta intensidad, instrumentos de navegación, tableros de

instrumentos y en sistemas de entretenimiento internos de los automóviles.

Los fabricantes de automóviles de América del Norte se comprometieron a eliminar de manera voluntaria y gradual el uso del mercurio. Por su parte, varios fabricantes europeos y japoneses dejaron de utilizarlo desde 1993. La Unión Europea adoptó una directriz que prohíbe los interruptores con mercurio en todos los automóviles vendidos en Europa. Dicha directriz también establece objetivos de reciclaje, para cuyo cumplimiento los autos que se han vendido a partir del final de 2004 deberán ser 95% -en peso- reutilizables o recuperables. Los fabricantes que deseen vender autos en Europa tendrán que cumplir con dicha directriz.

6.3.4. Prácticas agrícolas

Esta es otra actividad que puede causar graves trastornos al medio ambiente, debido a la utilización de fertilizantes y pesticidas.

En la agricultura se han usado fungicidas de compuestos organomercuriales como el 2-cloro-4-hidroxifenilmercurio y el acetato de 2-(fenil-mercuriamino) etanol, y fungicidas de follaje como el acetato de 2-(fenil-mercuriamino) etanol. Aunque el uso de estos compuestos se ha parado, la herencia de este uso todavía puede estar presente.

En el estudio del origen de la contaminación de varios acuíferos situados en la Plana de New Jersey, se consideró que los pesticidas mercuriales podrían ser un posible fuente de Hg puesto que tanto el cloruro mercurioso como el mercúrico fueron utilizados en los cultivos de esta zona (se han podido indicar dosis recomendadas entre 2-5 Kg/ha),

mientras que el acetato fenilmercúrico se utilizó en los huertos (Barringer, *et al.*, 2004).

Los compuestos alquilmercúricos se usaban como desinfectantes de semillas pero se prohibió el uso de todos los derivados del mercurio en la agricultura. Sólo se permite el uso del cloruro mercúrico y mercurioso para controlar hongos en el pasto.

6.3.5. Minería del Hg

La mena de mercurio se encuentra en rocas de todas clases. Además está presente en alrededor de 25 minerales de los que solo tienen interés económico el cinabrio (HgS), el mercurio nativo, el metacinabrio (sulfuro mercúrico negro), la corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) y la livingstonita (HgSb_4S_8). También, hay pequeñas cantidades de Hg en la tetraedrita mercurífera (schwarcita), en la pirita y marcasita, el rejalgal, el oropimente, la estibina y la esfalerita.

La blenda o esfalerita puede contener mercurio en cantidades variables, entre 5-10 ppm hasta 3.000-5.000 ppm, sustituido en la estructura o como pequeños cristales de HgS.

Las menas de Hg tienen contenidos que oscilan entre 0,1 y > 2% Hg, pero la mayoría contienen más del 1 %.

Sin embargo, aún cuando la minería constituye la principal fuente de metales, se trata de un tipo de actividad industrial importante a escala local o como mucho regional en algunos países y, en este sentido, los problemas de contaminación más serios en los países industrializados se derivan en gran medida de sus industrias.

En todo caso, ha sido práctica común que muchas empresas mineras eliminasen sus desechos en ríos o los dispusieran en grandes

pilas. La composición de estos residuos puede ser muy diversa en su naturaleza química y mineralógica. Además, el impacto de la minería sobre el ambiente y la salud se relaciona con la composición del mineral, el tipo de explotación, el proceso de beneficio, la escala de las operaciones y las características del entorno. La composición de los residuos puede variar de acuerdo con las condiciones particulares de cada mina (Volke, *et al.*, 2005).

Uno de los problemas más serios de introducción de metales pesados en el medio acuoso, relacionado con la minería, viene dado por la disolución de especies minerales que están en desequilibrio con las condiciones del medio que las contiene, por ejemplo, los sulfuros metálicos en condiciones oxidantes. Este caso es particularmente importante en regiones donde existe o ha existido una importante industria minera. Continentes como el europeo registran una historia minera y metalúrgica que se extiende, de manera importante, desde los tiempos del Imperio Romano. Esta minería ha dejado un legado, muchas veces oculto, de escombreras de minerales que con el pasar de los siglos han sido “disimuladas” por la acción de la naturaleza o actividades humanas.

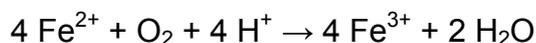
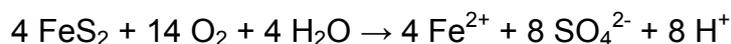
Un concepto importante relacionado con la presencia de contaminantes en el suelo y consecuencia directa de la actividad minera es la geodisponibilidad: al llevar a cabo la explotación minera de un yacimiento, se ponen a disposición del medio geológico unos elementos que antes no lo estaban, o lo estaban de forma mucho más limitada. Cabe destacar, no obstante, que muchos yacimientos minerales, particularmente los de menas sulfuradas, son en sí fuente naturales de contaminación ambiental. Esto depende en gran medida de si son o no aflorantes, de su profundidad (en especial, si se localizan por encima o

por debajo del nivel freático), composición mineralógica, etc. (Higuera y Oyarzun, *web page*).

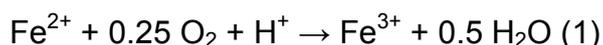
La minería constituye la fuente más importante metales en el mundo (sólo una parte pequeña proviene de operaciones de reciclado) y puede producir problemas en la calidad del agua en dos aspectos principales: 1) desarrollo del llamado drenaje ácido de mina como consecuencia de la oxidación y lixiviación (solubilización) de las especies sulfuradas, lo que acarrea un descenso del pH y la contaminación de aguas, debido a la propia naturaleza de los materiales explotados, por ejemplo metales pesados tales como Cu, Pb, Zn-(Cd), As, Hg, etc. y aniones asociados (sulfatos, carbonatos, etc.); y 2) contaminación de las aguas debido al uso de técnicas de lixiviación en pila (*heap leaching*) de metales, donde el agente lixiviante puede ser el ácido sulfúrico (para el cobre) o el cianuro de sodio (para el oro). El primer punto será el que tenga lugar en el caso de minas abandonadas.

El drenaje ácido de mina consiste en la formación de aguas de gran acidez, por lo general ricas en sulfatos, y con contenidos variables en metales pesados. Se desarrolla a partir de la lixiviación de sulfuros metálicos, para lo que existen dos fuentes principales: 1) el mineral sulfurado *in situ* (causa no antropogénica), y 2) las escombreras de minerales (*mineral dumps*) y balsas de estériles (*tailings*) abandonadas (Higuera y Oyarzun, *web page*).

El drenaje ácido se produce por la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, y en especial de la pirita (figura 6.1), mediante una serie de reacciones, en las que los iones ferrosos (Fe^{2+}), formados a partir del sulfuro, se oxidan y luego, los iones férricos (Fe^{3+}) se hidrolizan para formar goetita:



El papel que juega en estas reacciones la fauna bacteriana es decisivo. Así, la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es la mayor responsable de la contaminación relacionada con el drenaje ácido procedente de explotaciones mineras y mineralizaciones en general. Ésta es una bacteria acidófila (propia de ambiente ácido), con una fisiología basada en la fijación de carbono a partir del CO₂ atmosférico, obteniendo su energía a partir de oxidación del hierro (1) o azufre (2):



En ausencia de bacterias del tipo *T. ferrooxidans*, las reacciones de oxidación de los sulfuros se ven severamente ralentizadas.

Otro factor que incide de manera decisiva en la oxidación y lixiviación de sulfuros metálicos es la tasa de producción de sulfato férrico:



el cual actúa como un potente agente oxidante para minerales tales como la pirita (1) o calcopirita (2):

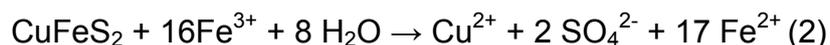




Figura 6.1. Procesos naturales de oxidación de sulfuros (principalmente pirita) en el yacimiento de Río Tinto (Huelva. España). El color rojizo se deriva de la presencia masiva de goetita (Higueras y Oyarzun, web page).

El problema ambiental derivado de estos procesos radica no solo en la liberación de cationes relativamente inocuos como Fe^{2+} o Fe^{3+} , o en que aumente la acidez de las aguas sino que el resto de los minerales sulfurados presentes en una escombrera o balsa de estériles también se oxidan, liberando metales pesados.

El impacto ambiental minero dependerá pues, de varios puntos: 1) la “mineralogía” del yacimiento que se explota; 2) el o los “metales” presentes en esas fases minerales; 3) los “procesos metalúrgicos” que se han empleado para extraer el metal o metales; y 4) el “clima” de la región (Higueras y Oyarzun, *web page*).

En muchos casos, existe una importante carga mineral que no se explotó en su momento por razones tecnológicas, o porque solo se explotó de manera parcial, y está ahí, sujeta a procesos químicos que actúan sobre dichos minerales (Higuera y Oyarzun, *web page*). En España existen cientos de minas abandonadas, con sus escombreras y/o balsas asociadas, cuya explotación cesó en el siglo XIX o XX. La inmensa mayoría de ellas presentan potenciales riesgos ambientales que aún no han sido evaluados completamente.

La metalurgia empleada en su momento para extraer el o los metales de interés económico es otro de los temas de interés llegado el momento de evaluar la peligrosidad de una explotación minera. En este sentido conviene recordar los conceptos de “mena” y “ganga”. La mena es el o los minerales que presentan un interés económico en un determinado momento por razones de mercado. Ganga es la fase mineral que carece de dicho interés económico. De esta manera, para una compañía puede ser interesante bajo el punto de vista económico explotar uno o dos minerales mientras considera a un tercero como ganga (Higuera y Oyarzun, *web page*). El problema radica cuando la ganga contiene una fase metálica de alta peligrosidad ambiental.

En cuanto al clima, al hablar de la química de los procesos de oxidación y de acidificación de cursos de agua (drenaje ácido), resulta obvio que la mayor o menor cantidad de lluvias o las temperaturas jugarán un papel importante. Así, cuánto menor sea la temperatura, más lenta será la cinética de las reacciones, lo que significa que los procesos químicos tardan más en completarse. En climas muy fríos los procesos de oxidación son en general poco eficaces. Por otro lado un exceso de precipitaciones, como en las zonas tropicales, inducirá a una dilución de las soluciones, y por lo tanto la eficacia de los procesos químicos también

quedará mermada. Como resulta obvio, precipitaciones muy escasas tampoco favorecerán los procesos de oxidación y lixiviación de metales. De ahí que los climas de tipo mediterráneo a semi-desérticos sean los más adecuados para favorecer este tipo de procesos: temperaturas medias-altas y precipitaciones no demasiado abundantes (Higueras y Oyarzun, *web page*).

Existe otro factor adicional importante en estos procesos: la litología y los minerales de ganga. Por ejemplo, las rocas o minerales carbonatados reaccionarán con las soluciones ácidas neutralizándolas (reacciones solución-roca, solución-mineral consumidoras de hidrogeniones), despojándolas así en gran parte de su capacidad de lixiviación y transporte de metales.

6.3.6. Otras fuentes

La incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) libera entre 0,4 y 3,5 g Hg/tm residuo, lo que corresponde a una concentración promedio de Hg de 3-4 $\mu\text{g/g}$. Esta actividad es la fuente antropogénica dominante de Hg atmosférico en América, África y Europa Occidental (MAYASA, 2001). Dado que las pilas son la fuente principal de mercurio en los RSU, el contenido en Hg puede reducirse a menos de 1 $\mu\text{g/g}$, si éstas se retiran mediante prácticas de separación de residuos (MAYASA, 2001).

La concentración de Hg en los gases de una chimenea de una incineradora de RSU varían entre 100 y 1.000 $\mu\text{g/m}^3$ (U.S. EPA, 1993).

Las clínicas dentales pueden ser una fuente de emisión por el uso de Hg en las amalgamas dentales. El uso de Hg por parte de los odontólogos es estima entre 1,2-1,5 Kg/año. De hecho, la amalgama

convencional de plata contiene normalmente, en porcentaje de peso, 50 % de Hg, 35 % de Ag y 10 % de Sn, Cu y Zn.

Los hornos crematorios son otra fuente de Hg, por las amalgamas dentales. Éstas se descomponen totalmente a las temperaturas de cremación (650-700 °C). Se sugieren cifras de emisión que varían de 3 a 11 Kg de Hg por horno crematorio.

La minería y fundición de Zn y Pb representa la fuente industrial dominante de Hg en Oceanía, mientras que la combustión de madera es una fuente importante de Hg atmosférico en los países en desarrollo de África y América Central y del Sur.

La quema de la biomasa forestal libera a la atmósfera entre 17-90 tm Hg/año y menos de 17 tm/año. El factor de emisión de Hg para la combustión de un bosque tropical es 273 g/Km² para la quema inicial de un bosque primario. La estimación de la superficie total de bosques quemados en la Amazonia Brasileña desde el comienzo de la colonización humana varía entre 270.000 Km² y 400.000 Km². Entonces, las emisiones de Hg acumuladas para el periodo 1960-1994 suman 149-197 tm (4-6 tm Hg/año). Las estimaciones medias de las tasas anuales de deforestación en la década de los 1980 varían entre 22.000 Km²/año a 34.000 Km²/año; así, la emisión atmosférica anual de Hg para la quema inicial de bosques primarios se estima entre 6 y 9 tm Hg/año.

El HgCl₂, además de ser utilizado como funguicida, insecticida y preservante de la madera, se utiliza como desinfectante. El efecto como antiséptico de este compuesto se conoce desde el siglo XVIII. Schöndorf *et al.*, (1999) estudiaron el efecto contaminante de una planta en la que se impregnaba la madera con HgCl₂. El consumo anual de esta planta se estimó en 11 tm de HgCl₂, considerándose que hasta 10-20 tm se han

estado liberando al medioambiente durante el periodo de operación de esta planta (cinco décadas). En relación con las aguas subterráneas, se estiman entre 4 y 5, las toneladas de mercurio que han penetrado a través de la zona no saturada hasta el acuífero, detectándose una pluma con una extensión de 700 m aguas abajo.

El Hg_2Cl_2 también es empleado en la industria farmacéutica y en electrodos (industria cloro alcalina). Por su parte, el acetato fenilmercúrico se usa en pinturas látex como conservador y contra el ataque de hongos o el enmohecimiento.

En Oak Ridge (Tennessee), aproximadamente 11.400 tm de mercurio elemental se enviaron a la planta de armas nucleares de Oak Ridge (Turner & Southworth, 1999). El mercurio se utilizó en el proceso de enriquecimiento de Litio-6, un isótopo estable que se utiliza en la producción de bombas de hidrógeno. Durante el proceso de enriquecimiento se ponen en contacto el mercurio elemental líquido y el hidróxido de litio. El isótopo de litio más ligero, ${}^6\text{Li}$, se divide preferentemente en el mercurio y se concentra.

En Centreville, Mississippi, se observaron dos plumas bien definidas (con hasta 40 $\mu\text{g/l}$) situadas aguas abajo de una zona de *landfarming* (tecnología de biorremediación, en la cual se esparcen los residuos contaminados sobre la superficie favoreciendo así la actividad de los microorganismos) en la que se trataban lodos de aguas residuales procedentes de una refinería, aunque el origen del mercurio no se identificó inequívocamente como procedente de esta actividad (Turner & Southworth, 1999).

Finalmente, en muchas ocasiones el drenaje pluvial de las ciudades puede contener muchos metales, dependiendo del tipo de calles

y carreteras y material de construcción de las mismas, de la cantidad de tráfico, planeación urbanística y uso de suelo. También, relacionados con las ciudades hay nombrar los vertidos de aguas residuales, que en muchos casos han sido tratadas de forma deficiente o no han sido tratadas en absoluto.

6.4. Fuentes potenciales de mercurio en la Plana de Castellón

En los siguientes apartados se sintetizará toda la información recogida sobre los posibles focos contaminantes presentes en la Plana de Castellón, para ello se han establecido los siguientes grupos de potenciales contaminantes: aguas residuales, residuos sólidos, polígonos industriales, explotaciones mineras y fuentes naturales (mercurio proveniente de las propias formaciones geológicas).

En primer lugar, se realizó una recopilación bibliográfica, sobre todo de los estudios realizados en la zona por el IGME, la Confederación Hidrográfica del Júcar y la Universitat Jaume I, información que se completó con la obtenida en las páginas Web de diferentes organismos públicos y privados, como el Sanejament d'Aigües y FACSA (en lo relativo a las depuradoras de aguas residuales urbanas) y con las visitas a los ayuntamientos y entidades involucradas en la gestión de residuos de la zona. Finalmente, se verificó y actualizó la información, completándose el inventario de focos contaminante con el correspondiente reconocimiento de campo.

Este trabajo de campo se inició en el mes de enero del 2004 y se realizó en su mayor parte en los siguientes meses aunque, y coincidiendo con las diferentes campañas de toma de muestras, se fue obteniendo información de carácter más puntual hasta diciembre de 2004, fecha que

se consideró finalizado dicho inventario. De todos modos, cuando algún dato se haya obtenido con posterioridad, se indicará en el texto.

6.4.1. Aguas residuales

6.4.1.1. Antecedentes

A principios de la década de los ochenta, la Diputación Provincial de Castellón, por medio de sus Planes Provinciales de Obras y Servicios, empezó a poner en marcha una línea de ayudas, subvenciones y créditos para los municipios medianos y pequeños de la Provincia, con objeto de paliar el déficit existente en infraestructuras de saneamiento de aguas, empezándose a construir las primeras depuradoras de aguas residuales.

En esa época, las obras de infraestructura hidráulica y las cuestiones relativas al saneamiento eran competencia de la Administración Central en cuanto a planificación, siendo responsabilidad de los Entes Locales, el control y la gestión. A partir del año 1985, la Generalitat asume las competencias en materia de saneamiento, en virtud de las transferencias efectuadas por el Estado a la Comunidad Valenciana, por lo que se atribuyen a la Administración Autonómica, la función de ayuda técnica y financiera a los Entes Locales (Ayuntamientos y Diputaciones) para las obras de infraestructura hidráulica.

Con estos antecedentes, la Generalidad Valenciana elaboró un documento “Libro Blanco del Agua en la Comunidad Valenciana”, con el objetivo de hacer un diagnóstico del estado de las infraestructuras de saneamiento de la Comunidad, y en cuyo documento se ponía de manifiesto el grado de precariedad de las infraestructuras de tratamiento de aguas residuales, indicándose que en los municipios de menos de 5.000 habitantes, solamente el 12% de la población disponía de servicio

de tratamiento de aguas residuales, y que en los municipios menores de 5.000 habitantes, donde había infraestructuras de depuración, el 90% de estas infraestructuras no funcionaban correctamente, debido tanto a limitaciones del equipo de las Plantas Depuradoras, como a la falta de personal adecuado e infraestructura de mantenimiento de los Entes Locales para poder llevar a cabo estas funciones, lo que evidenciada las dificultades tanto técnicas como económicas de los municipios.

En vista de la situación, la Comunidad Valenciana elabora unos Planes Comarcales destinados a corregir el mal funcionamiento de las infraestructuras de depuración de aguas existentes, y posteriormente en base a estos Planes, se pondría en marcha el Plan Director de Saneamiento de la Comunidad Valenciana.

Simultáneamente a la elaboración de estos Planes, se acomete un Plan Urgente de Actuaciones. Pero la puesta en marcha de dicho Plan puso en evidencia algunos problemas durante los primeros años (1988-1989), debido a dos causas fundamentales:

- Puesto que las competencias de la Generalitat se ceñían exclusivamente a la ayuda técnica y financiera de los municipios, esto limitaba la posibilidad de una actuación más rápida y eficaz por parte de la Administración Autonómica.
- La capacidad de gestión de las instalaciones por los municipios fue un problema importante, ya que la mayor parte y especialmente en los más pequeños, no contaban con los medios técnicos y financieros para explotar adecuadamente las instalaciones.

Paralelamente, en mayo de 1991, se aprobó la Directiva del Consejo de la CEE (91/271) sobre el tratamiento de las aguas residuales,

la cuál pretendía proteger el medio ambiente de los efectos negativos de las aguas residuales. De hecho, en la Directiva se contempla la obligatoriedad, y según las circunstancias y población de los Estados miembros de la CEE, de :

- Construir colectores de saneamiento
- El tratamiento que se debe dar a las aguas residuales, y los plazos de construcción de depuradoras.
- La definición de zonas sensibles y menos sensibles a efectos de vertidos.
- Los requisitos de vertido que se tienen que cumplir, en cuanto a analítica y rendimientos.
- La posible reutilización de las aguas depuradas y los lodos generados.

En vista de todo ello, el Gobierno Valenciano elaboró la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana. Esta Ley constituye el marco normativo orientador de la política de saneamiento, y proporciona un nuevo sistema de relaciones administrativas en la materia, debiendo resaltarse los siguientes aspectos:

- Declara el interés comunitario del saneamiento y depuración de aguas residuales, dando entrada a la Generalitat en la distribución de competencias existentes hasta ese momento. De este modo, corresponden a la Generalitat y a las Entidades Locales idénticas atribuciones en cuanto a la redacción de proyectos, ejecución de obras, y gestión de las instalaciones, al tiempo que el organismo autonómico asume también la planificación global y la aprobación definitiva de los proyectos, a

fin de garantizar la coherencia de las actuaciones que se lleven a cabo. Por otra parte, asigna competencias exclusivas a los Ayuntamientos en la ejecución y gestión de las redes municipales de alcantarillado, así como el control de vertidos a las mencionadas redes.

- La Ley atribuye a la Generalitat la competencia en la planificación general del saneamiento, y prevé para ello unos instrumentos (Plan Director de Saneamiento y Depuración de la Comunidad Valenciana, y Planes Zonales de Saneamiento) en cuyo proceso intervienen las entidades locales y cuya aprobación vincula tanto a la Administración como a los particulares. Estos Planes se configuran como el elemento básico para coordinar de manera eficaz las actuaciones de las diferentes administraciones en la materia.
- Se crea la Entidad de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana (abreviadamente la Entidad de Saneamiento), como una entidad de derecho público, con personalidad jurídica propia e independiente y plena capacidad pública y privada.
- La Ley establece un régimen económico-financiero basado en la instauración del canon de saneamiento que se exige en toda la Comunidad Valenciana, y cuyos rendimientos se destinan a asegurar el funcionamiento de las instalaciones de saneamiento y depuración que existan en la Comunidad Valenciana, así como contribuir a la financiación de nuevas instalaciones.

Como consecuencia del primer apartado mencionado, la Diputación Provincial de Castellón, de acuerdo con los ayuntamientos pequeños de

la provincia, asume las competencias y funciones de dirigir y coordinar los siguientes asuntos:

- Confección de Planes anuales de construcción, ampliación y/o acondicionamiento de depuradoras.
- Redacción y licitación de proyectos.
- Ejecución de obras.
- Gestión y mantenimiento de las instalaciones.

En cuanto a la Entidad de Saneamiento, su relación con el Gobierno Valenciano se realiza a través de la Conselleria de Obras Públicas, Urbanismo y Transportes (hoy, Conselleria de Infraestructura y Transporte) en los términos establecidos en su Estatuto. Sus funciones son las siguientes:

- Gestionar la explotación de las instalaciones y ejecutar las obras de saneamiento y de depuración que la Administración de la Generalitat Valenciana determine, así como aquellas otras que le puedan encomendar las entidades locales u otros organismos.
- Recaudar, gestionar y distribuir el Canon de Saneamiento establecido en la Ley 2/1992, así como inspeccionar e intervenir el destino de los fondos asignados a otras administraciones o entidades distintas de la Generalitat Valenciana, con objeto de financiar las inversiones previstas en dicha ley.
- Constituir o participar en la puesta en marcha de sociedades mixtas y fomentar actuaciones conjuntas de cooperación en materia de saneamiento y depuración.

- Participar, de manera transitoria o permanente, en el capital de sociedades que contribuyan al cumplimiento de los fines de la Ley 2/1992
- Cualesquiera otras que, en relación con la Ley 2/1992, le sean encomendadas por la Generalitat, mediante decreto.

Por su parte, el día 1 de junio de 1994, FACSA empezó la concesión, por parte de la Diputación Provincial de Castellón, del servicio de Explotación y Mantenimiento de 22 depuradoras de pequeños municipios de la Provincia de Castellón, aunque en ese momento FACSA ya llevaba la explotación de las depuradoras más grandes de la Provincia (Castellón, Vall d'Uixó, Burriana), y otras de tamaño medio (Vinaroz, Almassora, Chilches, Benicasim).

De las 22 depuradoras:

- 6 estaban en construcción (Atzeneta, Catí, Forcall, Morella, Rosildos, Vilafranca).
- 2 ya estaban en servicio, y las llevaba FACSA (Cuevas de Vinromá, y Moncófar).
- 6 eran nuevas, y/o a punto de terminarse la construcción (Cintorres, Culla, Lucena, Vall d'Alba, La Barona, y Vistabella).
- El resto, 8, fueron recuperadas y puestas en servicio por parte de FACSA (Alfondeguilla, Borriol, Cervera, Figueroles, Sant Mateu, Serra Engarceran, Ibarsos, y Vilanova d'Alcolea).

Este servicio se amplió con otras 4 depuradoras el día 1 de octubre de 1995 (San Juan de Moró, Pobla Tornesa, Vilafamés, y Chert) y en septiembre de 1996 se incorporaron otras 9 depuradoras, de las cuales:

- 7 eran de nueva construcción (Albocácer, Artana, Benasal, Canet lo Roig, Traiguera-La Jana, Les Useres, Villahermosa).

- 2 fueron recuperadas por FACSA (Rossell y Casas del Río).

Un año más tarde (septiembre de 1997) se puso en marcha un nuevo contrato de concesión de depuradoras con un total de 42 (las mencionadas anteriormente), a las que se agregan en el año 1998, otras 8 depuradoras (Eslida, Fanzara, Montan, Montanejos, Vilar de Canes, y Torre Endomenech, todas ellas de nueva construcción), lo que hace un total de 50.

En la actualidad todas las depuradoras que se encuentran en la Plana de Castellón son gestionadas por FACSA, a excepción de la depuradora de Castellón de la Plana, gestionada por el propio ayuntamiento.

6.4.1.2. Aguas residuales en los municipios de la Plana

En este apartado se expone la situación de cada termino municipal con respecto a la gestión y tratamiento de las aguas residuales, tanto urbanas como industriales. Se realiza un seguimiento histórico, señalando, en el caso de existir, las antiguas estaciones de tratamiento y se detalla el tipo de tratamiento aplicado en la actualidad así como el destino del agua tratada.

En el mapa 6.1 del Anexo I, se ubican los vertidos de las diferentes depuradoras y colectores actuales, y en el mapa 6.2. del mismo anexo I, se ubican los vertidos históricos de aguas residuales. En las tablas 6.14 y 6.15 se sintetizan los datos principales de los vertidos actuales e históricos, respectivamente, de aguas residuales.

✓ *Aguas residuales en Almenara*

Según el “El estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales” realizado en 1980 por el CEDEX (CEDEX, 1980), la primera depuradora del municipio entró en servicio en 1968 y dejó de utilizarse en 1975. Contaba con un proceso de depuración mediante tanque *Imhoff*, insuficiente para el caudal a tratar, e irrecuperable debido a su mal mantenimiento. El cauce receptor del efluente de la depuradora era una acequia de riego (punto ARH-1 mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15).

Hasta 1999 las aguas residuales eran recogidas en la acequia que pasa por detrás de la actual EDAR, que entró en funcionamiento ese mismo año, pero hasta entonces el agua residual se mezclaba con agua de riego y se utilizaba en el riego de cultivos situados entre la vía del ferrocarril y el mar, finalizando en la acequia de la Gola y de ahí al mar.

La ausencia de industrias importantes en el término, unido a que el caudal de las ARU es muy pequeño, quizás haya evitado la contaminación por esta vía. El análisis realizado en 1998 al agua residual de Almenara recogida en la acequia comentada, da una concentración de mercurio menor de 0,5 µg/L (UJI, 1999).

Las características de la EDAR de Almenara, gestionada por FACSA, se describen a continuación. En la línea de agua se aplica tratamiento biológico con fangos activados, mediante el sistema Orbal; consta de las siguientes etapas: bombeo de elevación, pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. En la línea de fangos, estos se tratan mediante espesamiento por gravedad y deshidratación por centrífuga.

El efluente se sigue evacuando a la acequia que se encuentra detrás de la depuradora (punto AR-1 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14) y se

utiliza para el riego por inundación en la zona sur-este, situada entre la A-7 y el mar.

Los lodos son recogidos por la empresa Molinero, S.L., desconociendo FACSA el destino final de los mismos.

✓ *Aguas residuales en La Llosa*

Desde 1962 y hasta 1974, estuvo en funcionamiento una depuradora que contaba con un tanque Imhoff, pero por deterioro progresivo y falta de mantenimiento dejó de utilizarse. El efluente de la depuradora se vertía a una acequia y hacia el mar (CEDEX, 1980). (Punto ARH-2 mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15)

Desde 1974 y hasta que fue construida la actual depuradora en 1999, las aguas residuales han sido vertidas a una acequia cuya agua es utilizada para el riego de la zona de marjal (punto AR-2 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14).

Las características de la EDAR actual se describen a continuación. Se realiza un tratamiento biológico mediante biodiscos, que consta de las siguientes etapas: pretratamiento, tanque Imhoff, biodisco y decantación secundaria. El efluente es vertido a una acequia que se encuentra al lado de la depuradora.

El tratamiento de los fangos se realiza mediante su deshidratación en eras de secado, de ahí pasa a un contenedor que es retirado por la empresa Molinero, S.L., desconociendo FACSA el destino final de los mismos.



Figura 6.2. Salida del efluente de la depuradora de La Llosa a una acequia de riego.

✓ *Aguas residuales en Xilxes*

En el periodo desde 1961 a 1971 estuvo en funcionamiento una depuradora equipada con un tanque Imhoff, pero por falta de mantenimiento y deterioro progresivo se dejó de utilizar. El cauce receptor del efluente era una acequia (punto ARH-3 del mapa 6.2 y tabla 6.15), que se utilizaba para regadío (CEDEX, 1980).

Hasta la entrada de funcionamiento de la depuradora actual, únicamente se aplicaba a las aguas residuales un tratamiento básico de decantación física y posteriormente se empleaban para riego.

En la EDAR, explotada por la empresa de FACSA, se realiza un tratamiento biológico mediante fangos activos y sistema de contacto-estabilización, constando de las siguientes etapas: pretratamiento, tanque de contacto, tanque de estabilización y decantación secundaria. El tratamiento de los fangos se realiza mediante espesador por gravedad y deshidratación con mesa filtrante y eras de secado. Los lodos se acumulan en contenedores, que una vez llenos son recogidos por la empresa Molinero, S.L. FACSA desconoce el destino final de los lodos.

La salida del efluente es por conducción subterránea, hasta medio camino al punto de vertido y luego por conducción superficial hasta la acequia de la Ratlla (punto AR-3 del mapa 6.1 y tabla 6.14). El agua de la acequia de la Ratlla, desemboca en la acequia de L'Illa, de aquí a la Gola y de esta acequia al mar, formando parte del sistema de riego por inundación de los arrozales que se encuentran entre la A-7 y el mar y que se encuentran entre los términos de Xilxes, La Llosa y Almenara. La acequia de L'Illa tiene una serie de motores para bombear el agua que pertenecen a estos tres pueblos.

La Universidad Jaume I, el 7 de noviembre de 1998, recogió muestras a la entrada y salida de la depuradora (UJI, 1999) y no se encontraron metales pesados superiores al límite de detección (para el caso del mercurio $Hg < 0,5 \mu g/l$).

✓ *Aguas Residuales en Moncófar*

Según el “El estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales” (CEDEX, 1980), las aguas residuales de Moncófar eran sometidas a un tratamiento secundario con fangos activados y aireación por rotor. El cauce receptor era el mar Mediterráneo (punto AR-4 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14).

La ubicación de la depuradora comentada en ese informe es muy similar a la actual, en la partida de Rajadell, por lo que se supone que es la misma. El tratamiento actual es biológico, mediante fangos activados con sistemas de aireación prolongada. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. El tratamiento de fangos es por deshidratación mediante espesador, eras de secado y centrífuga.

Según los datos del personal de la depuradora (gestionada por FACSA) en los lodos, los niveles de Hg son bastante elevados (20-25 mg/Kg), habiendo llegado hasta los 50 mg/Kg el año pasado (2003). Los lodos son recogidos por Cespa y se llevan al depósito controlado de Mas Vell en L’Alcora, perteneciente a Secolan, S.A.- Gestión Integral de Residuos.

En el informe de la Universitat Jaume I de Castellón (UJI, 1999) se incluye una tabla con las concentraciones en metales pesados de los

lodos de la depuradora de Moncófar (datos de la CHJ). Destacan las elevadas concentraciones de Zn y, sobre todo, de Hg, que llega a alcanzar los 93 mg/Kg:

Tabla 6.4. Análisis de los lodos de la depuradora de Moncofa. Valores en mg/Kg (UJI, 1999)

	1 ^{er} semestre 1996	2 ^o semestre 1997
Cd	3.17	3.4
Cr	51.8	80.93
Cu	358.3	274.5
Pb	145.9	89.6
Zn	1227	1046
Ni	35.11	38.62
Hg	30.94	93.4

También, en el análisis del efluente de la EDAR realizado por Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana de la muestra tomada el 29 de mayo de 2002, se observan altos contenidos en Hg:

Tabla 6.5. Resultado del análisis del efluente de la depuradora de Moncófar. Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana (2002). (1) mg/L (2) μ S/cm

DQO ₍₁₎	DBO5 ₍₁₎	Cond ₍₂₎	pH	Cl ⁻ ₍₁₎	SO ₄ ²⁻ ₍₁₎	NO ₃ ⁻ ₍₁₎	NH ₄ ⁺ ₍₁₎	B ₍₁₎	Cr III ₍₁₎	Hg ₍₁₎
19	-	5.850	7,5	1.566	703	107,7	-	0,45	-	0,029

Por su parte, la planta potabilizadora de Moncófar vierte el rechazo del proceso de desalinización al cauce del río Belcaire (punto AR-20 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14). Muy cerca del anterior vertido, se encuentra la salida de otro colector que procede de la fábrica Curtidos Nules y que, al menos hasta el 2002, ha canalizado las aguas residuales desde esta empresa al cauce del río (punto ARH-63 del mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15). Sin embargo, en la visita de campo realizada en octubre de 2006 no se observó ningún vertido.

A pesar de contar con una depuradora, la muestra tomada en la salida del colector de Curtidos Nules por el Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana (2002), el 29 de mayo de 2002, indicó que se trata de un vertido con altas concentraciones de elementos tóxicos.

Tabla 6.6. Resultado del análisis del efluente de la depuradora de Curtidos Nules, realizado por el Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana el 29 de mayo de 2002. (1) mg/L (2) μ S/cm

DQO ₍₁₎	DBO5 ₍₁₎	Cond ₍₂₎	pH	Cl ⁻ ₍₁₎	SO ₄ ²⁻ ₍₁₎	NO ₃ ⁻ ₍₁₎	NH ₄ ⁺ ₍₁₎	B ₍₁₎	Cr III ₍₁₎	Hg ₍₁₎
196	35	8.560	7,2	2.095	1.918	212,6	17,6	7,91	0,12	0,06

En esta misma zona también hay que señalar la existencia de un vertido histórico procedentes de la fabrica Cartonajes Europa, que fue detectado por el Instituto Anatómico Forense de Valencia en la realización del “Informe ecotoxicológico sobre el origen de los niveles detectados de diversos contaminantes en el agua que abastece a la planta desalinizadora de Moncófar”. Dentro de los puntos de muestreo seleccionados se tomó muestra en tres puntos dentro de la fábrica Cartonajes Europa, que se ubica a escasos metros de la planta de

osmosis inversa. En concreto, se muestreó la balsa de colas residuales, las tinturas residuales y el efluente de la depuradora (Tabla 6.8).

Tabla 6.8. Resultados de los análisis realizados por el Instituto Anatómico Forense de Valencia (2002) en muestras de aguas tomadas en la empresa Cartonajes Europa

Puntos de muestreo	pH	T.S.D (g/L)	T ^a °C	Cond. (μS/cm)	Zn (μg/L)	Hg (μg/L)	Pb (μg/L)	Cr VI (μg/L)	Cr III (μg/L)
Pozo desalinizadora	7,02	1,69	20,6	3.370	15	3,4	30	-	-
Depósito Colas	3,79	3,28	27,2	6.390	4.350	10,9	34,76	-	40
Depósito tinturas	6,63	2,57	26	5.180	3.682	-	29,8	-	60
Depuradora	9,11	2,37	24,1	4.740	45,12	-	27,54	-	60

Como puede verse en la tabla 6.8, se encontró mercurio (10,9 μg/L) en el depósito de colas, aunque no se encontró ni en el depósito de tinturas ni en el agua de la depuradora. En este informe se hace constar que la empresa Cartonajes Europa inyectaba directamente en el subsuelo sus residuos procedentes de los residuos de cola a través de un pozo filtrante, lo que implicaría un vertido directo de Hg al subsuelo (se desconocen las características del pozo filtrante por lo que no se puede saber si se trata de un vertido directo a las aguas subterráneas o si existe algún tramo de zona no saturada desde el fondo del pozo). Destaca asimismo el bajo pH (3,8) de este residuo, que podría ser el causante de la removilización de metales presentes en la matriz del acuífero. Este resultado es desconcertante ya que no se ha encontrado ninguna

mención al uso de Hg en las colas industriales por lo que no se descarta que el mercurio se encuentre el propio agua de origen.

✓ *Aguas residuales en Vall d'Uixó*

En el informe de 1980 “Estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales” (CEDEX, 1980) se constata que no existía depuradora, el único tratamiento que se realizaba a las aguas residuales urbanas era su paso por una balsa que hacía de decantador primario, en tanto que las aguas residuales industriales (2 empresas frutícolas, 1 matadero y 10 fábricas de calzado) se vertían directamente, sin depurar, al cauce del río Belcaire.

Hasta 1990, el tratamiento de las aguas residuales del municipio seguía siendo deficiente. Se conducían a una planta depuradora, que se situaba en la carretera que une Vall d'Uixó con Xilxes, pero las aguas seguían siendo depuradas sólo primariamente y utilizadas posteriormente en regadíos. También se señala como importante fuente de contaminación, la constituida por los residuos líquidos de IMEPIEL, S.A., que se vertían directamente sin depurar en el río Belcaire (ITGE-DPC, 1990).

De hecho, la actual EDAR se puso en marcha en 1989 pero su periodo de pruebas duro hasta septiembre de 1990, cuando empezó a funcionar a pleno rendimiento. En el año 2000, se realizó una modernización de las instalaciones dejándolas como están en la actualidad.

El efluente de la depuradora se estuvo vertiendo al cauce del río Belcaire hasta 1993, cuando se llegó a un acuerdo con la Sociedad de

Riegos de Vall d'Uixó y se empezó a derivar a una balsa de riego y a utilizarla para este fin. Sin embargo, hasta el año 2000 se siguió vertiendo parte del caudal del efluente en el río Belcaire aunque solo durante los meses en verano a fin de mantener el caudal ecológico.

En 1999, además depuradora municipal, a la que llegaban las ARU y aguas residuales industriales, también existía una depuradora de aguas industriales (depuradora de Imepiel) que trataría parcialmente el agua residual procedente principalmente de la industria del curtido, ya que su funcionamiento era insuficiente (UJI, 1990). Esta depuradora industrial vertía su efluente al río Belcaire, en el punto donde actualmente se vierten la salmuera de rechazo de la planta de ósmosis inversa de Vall d'Uixó.

A continuación se hace una descripción detallada de los sistemas de depuración y vertido de aguas residuales en este municipio.

A) Estación depuradora y colectores de la Vall d'Uixó

La depuradora de aguas residuales de la población esta gestionada por FACSA Aguas Residuales y se encuentra en el margen izquierdo del río Belcaire. Consta de dos líneas de tratamiento una para aguas urbanas y otra para aguas industriales. Esta última, aunque esta preparada para funcionar cuando sea necesario (desarrollo del polígono industrial La Mezquita), en este momento no se utiliza. Los 200 m³ que produce el Polígono Industrial Belcaire son absorbidos por los 5.000-6.000m³ de aguas domésticas que produce el municipio y al conjunto se le somete a un único tratamiento en la línea de aguas urbanas.

La línea urbana efectúa un tratamiento biológico mediante fangos activados, sistema convencional y tratamiento físico-químico, y consta de las siguientes etapas: pretratamiento, homogeneización, tratamiento

físico-químico, decantación primaria, cuba de aireación y decantación secundaria.

La línea industrial consiste en un tratamiento físico-químico y consta de las siguientes etapas: pretratamiento, homogeneización, tratamiento físico-químico y decantación. Tras este tratamiento, el agua resultante se uniría a la doméstica en un único tratamiento en la línea urbana (tratamiento secundario para eliminar el N y el P).

En cuanto a los fangos también se distingue una línea urbana: tratamiento de fangos mediante digestión aerobia, espesador por gravedad y deshidratación mecánica con filtro banda, y una línea industrial: tratamiento de fangos mediante espesador por gravedad y deshidratación mecánica con centrífuga.

De acuerdo con la información facilitada por el personal de la estación depuradora, se controla periódicamente el agua de entrada, el de salida y los lodos, y no se han encontrado metales pesados.

El análisis de las aguas residuales de Vall d'Uixó en muestra tomada por la Confederación Hidrográfica del Júcar (07/05/98), dio un valor de 85 $\mu\text{g/L}$ de Hg (UJI, 1999). Sin embargo, en las muestras tomadas por la Universidad Jaume I (4/8/98 y 7/8/98) el Hg se encontraba por debajo del límite de detección (UJI, 1999). Lo mismo sucedió con el análisis realizado en la muestra tomada por el Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana, el 29 de mayo de 2002, al igual que el análisis de la muestra tomada para el presente proyecto el 2 de septiembre de 2004, en las que no se hallaron indicios de metales pesados.

Sin embargo, en el informe de la Universitat Jaume I (UJI, 1999) se recogen los resultados obtenidos en los análisis de estos lodos y sí

aparecen indicios de contaminación por metales. Todo ello parece indicar que de manera puntual se pueden producir entradas de aguas residuales con altas concentraciones de Hg, que de forma casual fueron detectadas en la muestra tomada en 1998 por la CHJ, pero no lo fueron en las tomadas en 1999, 2002 ni en 2004. Sin embargo sí fue detectado en los lodos en 1999. Una situación similar se produjo en la depuradora de aguas industriales procedentes de la industria del curtido (Mare Nostrum) situada junto a la EDAR de Vall d'Uixó. En la muestra tomada del efluente en el presente proyecto, previo vertido al cauce del río Belcaire, no se detectó Hg mientras que sí se encontró en el sedimento mezclado con lodos del vertido (ver resultados analíticos en los anexos III y IV). Ello indica que en algún momento se han realizado vertidos con mercurio.

El efluente de la EDAR de Vall d'Uixó, no es vertido al río Belcaire, sino que se deriva a una balsa (punto AR-5 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14), en la cual el agua procedente de la depuradora se une con otra procedente de varios pozos y mediante una estación de bombeo se impulsa hacia una segunda balsa y se utiliza para el riego en diferentes parte del municipio. La primera de las balsas se encuentra a unos 100 m de la estación depuradora y, también junto al río Belcaire, en el margen izquierdo.

En cuanto a los lodos, hasta enero del 2004 se han estado trasladando al vertedero municipal de Vall d'Uixó. En el momento de la visita a la depuradora (21/01/04), se desconocía el destino de los mismos.

Tabla 6.9. Análisis de los lodos de la depuradora de Vall d'Uixó. Valores en mg/Kg. (CHJ, 1998; UJI, 1999)

	CHJ	CHJ	UJI	UJI
	1 ^{er} semestre 97	2 ^o semestre 97	4/8/98	7/10/98
Cd	9,6	20,54	<0,2	5,5
Cr-total	3971	11590	1002	97
Cr-VI			995	0
Cu	224,7	356,4		
Pb	127	283,5	148,3	69
Zn	986,5	2198	1095	373
Ni	13,7	59,8		
Hg	3,96	5,55	3,43	3,1

B) Depuradora Mare Nostrum

Se sitúa junto a la depuradora municipal (EDAR de Vall d'Uixó). El 98% del agua tratada procede de la fábrica de Curtidos Mare Nostrum (antigua Emipiel y antigua Calzados Segarra) y el resto de diferentes empresas, también del sector de la piel (figura 6.3).

Estas aguas residuales no se tratan en la EDAR municipal debido a su alta salinidad pero no por su contenido en metales pesados.

El efluente de la depuradora es vertido directamente al río Belcaire (punto AR-6 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14) mediante un colector que pasa junto a la EDAR municipal y vierte junto a ésta (figura 6.4).

El Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana tomó una muestra del efluente de esta depuradora el 29 de mayo de 2002 encontrándose altas concentraciones en varios metales: Cr, Zn y Hg.

Tabla 6.10. Resultados analíticos de la muestra de aguas residuales depuradas de Mare Nostrum, tomada por el Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana, en mayo de 2002. (1) mg/L (2) $\mu\text{S/cm}$

DQO	DBO5	Cond	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	B	Cr	Cr III	Cr VI	Zn	Hg
(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
1.230	380	13.550	3.115	2.178	6	189,7	0,82	0,94	0,61	0,33	0,09	0,06

Sin embargo, en la muestra del efluente tomada para el presente proyecto, el 2 de septiembre de 2004 no se detectó Hg, aunque se mantuvo el elevado contenido en sales, indicios de Zn y un alto contenido en Cr (tabla 6.11 y anexo IV).

Tabla 6.11. Resultados analíticas de la muestra tomada por el IGME en fecha 2 de septiembre de 2004, del agua residual de la depuradora Mare Nostrum de Vall de Uxó para el presente proyecto. No se detectó Hg. (1) mg/L (2) $\mu\text{g/L}$ (3) $\mu\text{S/cm}$

DQO	Cond	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Zn	Cr	Hg
	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	
72	14.403	3.140	2.370	2.504	280	23	248	29	261	-



Figura 6.3. Depuradora de Mare Nostrum. Recibe aguas residuales industriales procedentes de la industria del curtido, en Vall de Uxó. Vierte el efluente al cauce del río Belcaire, a escasos metros de la EDAR



Figura 6.4. Salida del efluente de la depuradora de aguas residuales procedentes de la industria del curtido Mare Nostrum al cauce del río Belcaire (05/02/04). Obsérvese la coloración del efluente.

Se tomó además una muestra de sedimento del río Belcaire, al pie del vertido, por lo que la muestra estaba constituida tanto por sedimento del cauce como por lodos grises procedentes del vertido (muestra 2010004-C del anexo III). En este caso sí se detectaron altas concentraciones de: Hg (0,86 mg/Kg), Cr (915 mg/Kg), Cu (50 mg/Kg) y Pb (77 mg/Kg). Aunque el metal predominante es el cromo, identificado claramente con el uso de tintes en la industria del curtido, es muy probable que en algún momento se hagan vertidos con mercurio y que este metal quede registrado en el sedimento del río. Este metal puede proceder de alguno de los tintes utilizados en la industria del curtido.

C) Efluentes de la planta potabilizadora de Vall de d'Uixó

El agua de abastecimiento urbano del municipio se somete a un tratamiento de ósmosis inversa, debido a la alta salinidad del agua de origen subterráneo procedente de los pozos de la zona de La Rambleta, que presentan altas concentraciones de cloruros y nitratos. El rechazo se vierte al río Belcaire, en dos puntos, uno situado inmediatamente aguas abajo de la cueva de san José (punto AR-18 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14), y el otro a la altura del cruce del cauce con la carretera N-225 (AR-17 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14), en el entorno del vertido histórico de la fábrica de Segarra y Emipiel (punto ARH-4 mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15). En el anexo IV se muestra el análisis de una muestra tomada en septiembre de 2004 (muestra R-2).

Se trata de un vertido (figura 6.5) con una conductividad de 11.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y concentraciones de Cl^- del orden de 2.300 mg/L y de NO_3^- de 1.000 mg/L, que se infiltra en su totalidad a unos cientos de metros desde el punto de emisión.



Figura 6.5. Vertido al cauce del río Belcaire, de la salmuera de rechazo de la planta de ósmosis inversa de Vall d'Uixó, a la altura del cruce con la carretera N-225.

Aunque no se ha detectado la presencia de metales pesados en la salmuera, su alta salinidad puede ser la responsable de la movilización de metales pesados existentes en la matriz del acuífero, aparte del aporte continuo de nitratos y cloruros, entre otros elementos, al mismo.

✓ *Aguas residuales urbanas e industriales de Nules*

La primera depuradora de Nules entró en servicio en 1963, aunque dejó de funcionar en 1976. El agua tratada correspondía a los vertidos urbanos y los vertidos industriales procedentes de una fábrica de tornillería, cuatro fábricas de insecticidas, una fábrica de marroquinería y un matadero. Sin embargo existían una serie de actividades industriales sin conexión con la depuradora, entre ellas varias fábricas cerámicas, de materiales de construcción y de curtidos (CEDEX, 1980). Esta antigua depuradora se situaba cerca del Barranco de Torrent (punto ARH-5 del mapa 6.2 del anexo I y tabla 6.15).

En 1990, las aguas residuales procedentes del casco urbano, tanto urbanas como industriales, eran sometidas a un tratamiento primario con tanques tipo “Imhoff” en una estación situada, también, en las cercanías del barranco de Torrent, donde posteriormente se evacuaban (ITGE-DPC, 1990).

La actual depuradora, situada en el término de Nules, trata las aguas procedentes de Nules y Villavieja. Las aguas residuales llegan a través de dos colectores. Uno con el agua urbana de Nules y Villavieja y otro que procede del polígono industrial Mitjana, situado en el este del pueblo.

Los polígonos industriales La Mina y Vía Augusta no se encuentran todavía unidos a la red de saneamiento aunque la red de alcantarillado ya está construida y el colector que llevaría el agua a la depuradora está preparado. Actualmente el colector está clausurado y a la espera del permiso de apertura por parte de la Generalitat (20/10/04). No se conoce ni el destino ni la composición de las aguas residuales de las industrias ubicadas en estos dos polígonos industriales.

En la línea de agua se realiza un tratamiento biológico mediante fangos activados de sistema convencional, que consta de las siguientes etapas: pretratamiento, homogeneización, decantación primaria, cuba de aireación y decantador secundario. En la línea de fangos el tratamiento se realiza mediante digestión aerobia, espesamiento y deshidratación mediante centrífuga.

El efluente de la depuradora se vierte al Barranco del Torrent (punto AR-7 del mapa 6.1 anexo I y tabla). En este punto se tomó el 20/10/04 una muestra del vertido y no se encontraron indicios de metales pesados, sin embargo en uno de los colectores que recoge el agua residual de Villavieja se observó que estaba roto y el agua que se derramaba también fue analizada, encontrándose un contenido en Zn de 70 $\mu\text{g/L}$. Del resto de metales no se encontró indicios.

En el informe de la Universidad Jaume I (UJI, 1999) se señala que los lodos de la EDAR eran utilizados para la agricultura.

La partida de Mascarell se sitúa en el término municipal de Nules, al NE del núcleo urbano. Al colector procedente del polígono industrial Mitjana, hacia la depuradora de Nules, se le unirá el agua residual procedente de la pedanía de Mascarell pero en el momento de la realización del inventario, este poblado dirige sus aguas residuales a una balsa que hace de decantador primario (figura 6.6). El efluente se vierte a una acequia de riego, que se encuentra al lado de la balsa (punto AR-8 mapa 6.1 anexo 1 y tabla 6.14).



Figura 6.6: Balsa de decantación de la pedanía de Mascarell (11/02/2004).
Punto AR-8 en el mapa 6.1 del anexo I.

✓ *Aguas residuales urbanas e industriales Villavieja*

Como ya se ha indicado, las aguas residuales procedentes de Villavieja se depuran en la planta situada en Nules. Anteriormente, el término de Villavieja trataba las aguas residuales generadas en su propio municipio. Según el informe de 1980 “Estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales”, desde 1976, fecha en la que entró en funcionamiento, se utilizaba la planta situada en la afueras del pueblo, en dirección hacia Nules. Se aplicaba un tratamiento secundario por fangos activados con aireación del rotor. También se indicaba que durante el verano el funcionamiento era deficiente pues sólo funciona un día por semana, ya que apenas llegaba agua por estar ésta desviada antes de llegar a la depuradora para emplearla en riegos.

Sin embargo en 1990 (ITGE-DPC, 1990), las aguas residuales se conducían a una balsa de decantación, situada al lado del vertedero,

también a las afueras del pueblo, en dirección a Nules (punto ARH-6 del mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15), y posteriormente eran utilizadas para riego. La depuradora que todavía existía, no estaba en funcionamiento debido a que su diseño había sido defectuoso (ITGE-DPC, 1990).

✓ *Aguas residuales Burriana*

Al menos desde 1990, las aguas residuales de esta población son evacuadas al mar (punto AR-9 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14) después de ser sometidas a un proceso secundario de tratamiento (ITGE-DPC, 1990). Figura 6.7.

El tratamiento actual, aplicado a las aguas residuales del municipio de Burriana, es de tipo biológico mediante fangos activados con sistema convencional. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, decantación primaria, cuba de aireación y decantador primario. El vertido posterior al mar se hace mediante emisario. Los fangos se tratan mediante digestión aerobia, espesamiento por gravedad y deshidratación mecánica con filtros banda.



Figura 6.7 Red de colectores y depuradora ARU en Burriana.

✓ *Aguas residuales Alquerías del Niño Perdido*

La depuradora de aguas residuales del municipio entró en funcionamiento en 1975. El agua de origen únicamente urbano, se trataba mediante un proceso de tratamiento secundario de fangos activados con recirculación mecánica. El efluente se evacuaba al río Anna o río Seco (CEDEX, 1980), a escasos cien metros de la depuradora (punto ARH-8 mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15).

En el “Proyecto para la evaluación de la garantía de abastecimiento a núcleos urbanos con agua subterránea en la provincia de Castellón” (ITGE-DPC, 1990), en el Tomo XII dedicado al municipio de Alquerías del Niño Perdido, se recoge que el tratamiento llevado a cabo es el siguiente: separación de sólidos, decantación y posteriormente, un tratamiento aeróbico muy elemental. El vertido del efluente se realizaba a una acequia de riego.

En la actualidad, según la ficha técnica del Sanejament d’Aigües (Generalitat Valenciana, 2004), se realiza un tratamiento biológico mediante fangos activados con sistemas de aireación prolongada, constando de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. El tratamiento de fangos se efectúa mediante espesador, mesa filtrante y eras de secado.

De acuerdo con la información facilitada desde el ayuntamiento, el vertido del efluente de la depuradora ya no se realiza a la acequia sino al cauce del río Anna o río Seco (punto AR-10 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14). Los lodos son evacuados por una empresa, desconociéndose el destino final de los mismos.

Se están realizando las oportunas gestiones para que en el futuro esta planta deje de utilizarse y las aguas residuales del municipio se dirijan a la estación mancomunada de Onda–Betxí–Villarreal, situada en el término municipal de Villarreal (punto AR-11 del mapa 6.1 y tabla 6.14).

✓ *Aguas residuales urbanas e industriales de Onda*

Las aguas residuales se tratan en la depuradora mancomunada de Onda-Betxí-Villarreal, que entró en funcionamiento el año 1996 (Generalitat Valenciana 2002) y está ubicada a la salida de la población de Villarreal por la carretera N-340, detrás de la fábrica de cerámica Porcelanosa y junto a la Séquia Major de Dalt o Sobirana. Anteriormente, las aguas residuales urbanas se vertían directamente sin tratar al cauce del río Seco (punto ARH-9 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.15), al sureste de la población (ITGE-DPC, 1990; Generalitat Valenciana, 1997). Las aguas residuales industriales se han vertido al cauce del río Seco, al barranco Ratils y en los recintos de las propias fábricas (puntos ARH-10-11-12 y 13, del mapa 6.2 anexo I y tabla 6.15).

La estación mancomunada, está gestionada por la empresa FACSA y recibe aguas residuales urbanas e industriales, que se unen y se tratan en una misma línea. Se aplica un tratamiento biológico mediante fangos activados y tratamiento físico-químico, realizándose en las siguientes etapas: pretratamiento, tanque de homogeneización, físico-químico, decantación primaria, cuba de aireación y decantación secundaria. En cuanto al tratamiento de los fangos, se efectúa mediante estabilización con cal y espesamiento por gravedad, y deshidratación mecánica con centrífugas.

La red de colectores existente en el municipio de Onda está dividida por diversos tramos de carácter secundario que, por gravedad, conducen las aguas residuales a tres estaciones de bombeo. En estas estaciones las aguas se impulsan hasta el colector principal, donde discurren, también, por gravedad. El colector inicia el trazado en el núcleo urbano de Onda y finaliza en la misma depuradora (figura 6.8).

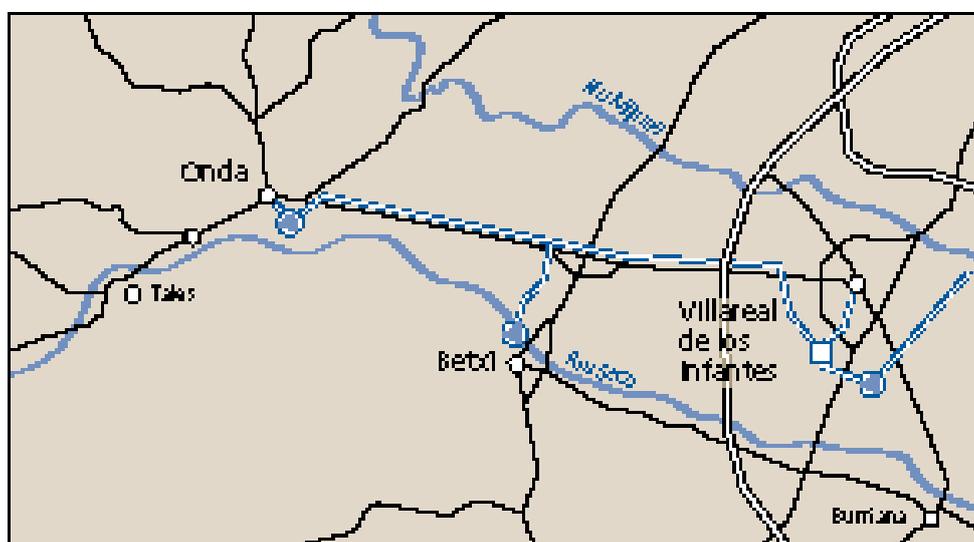


Figura 6.8: Esquema de los colectores de la EDAR Onda-Betxí-Villarreal.

Las tres estaciones de bombeo elevan las aguas de los polígonos industriales del noreste y este de la población, de la zona sur del núcleo urbano y de la población de Betxí. Posteriormente, la Entidad de Saneamiento puso en servicio un nuevo bombeo desde la depuradora municipal de Vila-real hasta la planta mancomunada (Generalitat Valenciana, 2002), a fin de reducir los caudales y cargas contaminantes a tratar por la depuradora municipal de Villarreal y de esta forma mejorar la

gestión integral de las aguas residuales de la zona, ya que la depuradora de Onda-Betxí-Villarreal dispone de mayor capacidad.

Para poder efectuar el vertido de aguas depuradas se ha construido un emisario que funciona por gravedad y por impulsión, y que conduce las aguas tratadas hasta los alrededores de la planta depuradora de Villarreal, donde se unen con el efluente procedente de ésta para evacuar conjuntamente al cauce del río Mijares (punto AR-11 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14).

Con esta instalación, la totalidad de las aguas depuradas en el área son vertidas al río Mijares, y solamente en casos de fuertes precipitaciones se producen vertidos al río Seco. No obstante esta solución esta condicionada por las incertidumbres existentes sobre la afección que, en los cultivos de cítricos de la zona de Burriana, podría producir el boro disuelto en el efluente depurado (Generalitat Valenciana, 1997).

La relación de habitantes servidos y de caudales de aguas urbanas e industriales previsto cuando fue construida la depuradora mancomunada se indican en la tabla 6.12 (Generalitat Valenciana, 1997).

La depuradora trata al año un caudal de 3,2 millones de m³ de agua residual (Generalitat Valenciana, 2002), dando servicio a una población equivalente de unos 49.000 habitantes, y con unos rendimientos de un 97 por ciento de efectividad.

El caudal máximo de llegada a la planta desde la red de colectores, que corresponde a un régimen de fuertes lluvias, es de 1.200 L/s, el cual se puede tratar en su totalidad mediante desbaste, pretratamiento, homogeneización, tratamiento fisicoquímico y decantación. El exceso

sobre la capacidad de tratamiento biológico, que es de 522 L/s, se deriva al emisario de vertido por un *by-pass*. En una última etapa, el agua tratada podrá ser desinfectada mediante la dosificación de hipoclorito sódico.

Tabla 6.12. Relación habitantes/caudal en la depuradora mancomunada de Onda-Betxí-Villarreal (Generalitat Valenciana, 1997)

Municipi	Habitants	Població servida	Cabals en m ³ /dia	
			Urbans	Industrials
Onda	22.000	22.000	5.280	3.289
Betxí	5.500	5.500	1.200	218
Vila-real	40.000	16.000	2.800	9.699
Totals	67.500	43.500	9.280	13.206

El tratamiento fisicoquímico se realiza en dos líneas, compuesta cada una de ellas de cámara de reparto de 43 m³ de capacidad y de cámara de floculación de 160 m³. Se adiciona cloruro férrico, cal y el polielectrolito, y las aguas así tratadas pasan a dos decantadores primarios de 27 m de diámetro interior.

Como se ha indicado anteriormente, la capacidad de tratamiento de la planta hasta este punto es de 1.200 L/s. El rendimiento de descontaminación esperado es de 90% en cuanto a sólidos en

suspensión y del 60% en cuanto a DBO5. La eliminación de metales pesados prevista es del 90%.

En el municipio de Onda se ha establecido una red secundaria en la red de saneamiento para controlar la calidad de las aguas residuales provenientes de las industrias. El ayuntamiento dispuso una ordenanza municipal que determina la carga contaminante máxima que pueden tener las aguas residuales para poder ser vertidas al alcantarillado. Para el control de los vertidos, el ayuntamiento recibe periódicamente los informes de vertido de las industrias y da, en su caso, el visto bueno y finalmente, junto con la policía municipal de vertidos se encarga del cumplimiento de los límites fijados, tomando muestras en los pozos de control. En caso de encontrar algún elemento que supere los límites establecidos, se establece un control en las arquetas de cada industria hasta localizar al causante del vertido.

FACSA realiza además un informe mensual para el ayuntamiento en el que se adjuntan los análisis de los pozos de control. En el informe del mes de abril de 2004, dos de los pozos excedieron los límites en aceites, uno en detergentes y otro en Pb (1,5 mg/L).

✓ *Aguas residuales urbanas e industrial de Betxí*

Hasta la puesta en funcionamiento de la depuradora mancomunada de Onda-Betxí-Villarreal, las aguas residuales del municipio de procedencia mixta urbana e industrial, estas últimas correspondientes a un matadero de producción desconocida, una fábrica de vidrio y varias de cerámica, eran sometidas a un tratamiento primario de decantación (tanque Imhoff), para luego ser vertidas al río Seco (CEDEX, 1980; ITGE-DPC, 1990). El punto de vertido corresponde al punto ARH-14 mapa 6.2

del anexo I y tabla 6.15. La depuradora se situaba en las inmediaciones del río Seco.

✓ *Aguas residuales urbanas e industriales de Villarreal*

Las aguas residuales del municipio se distribuyen entre dos depuradoras, la mancomunada de Onda–Betxí–Villatreal (descrita en apartados anteriores) y la depuradora antigua de Villarreal. Ambas se encuentran en el término municipal de Villarreal.

Hasta la entrada en funcionamiento de la depuradora mancomunada, la capacidad de la única planta existente se encontraba sobrepasada desde hacia tiempo (Generalitat Valenciana, 1997).

La depuradora de Villarreal se ubica en el margen derecho del río Mijares. El tratamiento realizado es biológico mediante fangos activados, constando de las siguientes etapas: pretratamiento, decantación primaria, cuba de aireación y decantador secundario. El tratamiento de fangos se realiza mediante digestión aerobia y espesamiento, y deshidratación mecánica con filtros banda.

El agua tratada se evacúa al cauce del río Mijares (punto AR-12 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14). En la visita de campo realizada el 4 de marzo de 2004, se observó que el efluente de la depuradora presentaba color rojizo intenso aunque apenas tenía olor, como se aprecia en la figura 6.9.

Esta depuradora entró en servicio en 1979 y se instaló el tratamiento secundario por fangos activados con aireación por ocho rotores, el decantador primario y el secundario. El agua tratada, correspondía a los vertidos urbanos más los vertidos industriales de un

matadero, una fábrica de papel, dos fábricas de azulejos y una fábrica de cartonajes, vertiéndose el efluente a una acequia de riego (CEDEX, 1980).



Figura 6.9. Fotografía tomada a la salida de la depuradora antigua de Villarreal, en el cauce del río Mijares en fecha 04/03/04. Obsérvese la coloración rojiza. Corresponde al punto AR-12 del mapa 6.1 del anexo I y de la tabla 6.14.

Sin embargo, el agua residual generada por el municipio superaba la capacidad de tratamiento de esta planta, por lo que en ocasiones era imposible tratar todo el agua y parte se vertía al río Mijares sin tratar (ITGE-DPC, 1990) o en épocas de sequía se vertía a la acequia Mayor de Arriba (Aucejo, *et al.*, 1997).

Además de los vertidos actuales, se ha constatado la existencia de vertidos históricos en el área de Villareal. Este municipio ha sido desde hace tiempo un importante emplazamiento industrial, lo que ha estado unido, en algunos casos, al vertido indiscriminado de los residuos procedentes de las industrias.

Por esta razón, esta zona fue elegida como una de las áreas de riesgo que se estudiaron en el estudio “Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano. Situación actual, tendencias y medidas correctoras” (ITGE-Generalitat Valenciana, 1991). De las dieciséis industrias cerámicas existentes en 1990, sólo se obtuvo información sobre vertidos en cinco de ellas, y de éstas y en relación a su fracción acuosa, una vertía sin tratamiento a una acequia de riego, otra a un pozo de 16 m, una tercera a un sondeo de 70 m después de un proceso de decantación, y las dos restantes, directamente al alcantarillado sin ningún proceso previo de depuración. La ubicación de estos vertidos se encuentra en la tabla resumen 6.15 y en el mapa 6.15 del anexo I (puntos ARH-16 a ARH-20).

Por otro lado, Aucejo *et al.*, (1997) en su estudio de la zona, señalan que varias industrias, seis cerámicas y una industria metalúrgica, vertían sus aguas residuales a la red de riego (puntos ARH- 21 a ARH-27 de la tabla 6.15). En cuanto al agua residual urbana, una fracción se descargaba sin ser tratada en la Acequia Mayor de Arriba (punto ARH-19), mientras que el efluente de la planta depuradora se vertía en la Acequia Mayor (ARH-20). Los análisis realizados a este efluente (tabla 6.13) indican la presencia de indicios de metales pesados.

Tabla 6.13. Análisis de metales pesados en vertidos históricos de aguas residuales en el término municipal de Villarreal. Valores en mg/L. Fuente Aucejo et al., (1997)

Aguas residual urbana tratada	0,5	ND	0,16	0,02	0,41
Industria cerámica (C1)	11	5,1	1,7	0,12	0,55
Industria cerámica (C2)	2,3	1,9	0,13	0,03	3
Industria cerámica (C3)	2,8	ND	0,03	0,03	0,23
Industria cerámica (C4)	2,1	ND	0,21	0,06	0,53
Industria cerámica (C5)	1,6	ND	0,12	0,04	3,35
Industria cerámica (C6)	14,1	ND	0,49	0,03	0,27
Industria metalúrgica (M)	2,2	ND	0,04	0,08	21,11

✓ *Aguas residuales Almassora*

Desde 1971, el municipio cuenta con una estación depuradora consistente en un proceso de depuración secundario mediante fangos activados y aireación con cuatro rotores.

Sin embargo, en 1980 ya se había quedado pequeña debido al aumento de población y de las industrias (CEDEX, 1980). En ella se trataba el agua urbana junto a los vertidos procedentes de un matadero, una cooperativa vinícola, un polígono industrial, una industria azulejera, dos fundiciones y un depósito de animales muertos.

En 1990, el tratamiento seguía siendo deficiente. El volumen de agua residual tratada se estimó aproximadamente en 4.500 m³/día, lo que implica que unos 3.500 m³/día eran evacuados directamente al río (ITGE-DPC, 1990). El punto de vertido histórico corresponde a ARH-28 en el mapa 6.2 del anexo I y en la tabla 6.15.

En la actualidad la EDAR de Almassora (figuras 6.10 y 6.11) cuenta con dos líneas para el tratamiento del agua: la línea urbana, con tratamiento biológico mediante fangos activados consistente en: pretratamiento, decantación primaria, cuba de aireación y decantación

secundaria; y la línea industrial, con tratamiento biológico mediante fangos activados consistente en: pretratamiento, homogeneización, tratamiento físico-químico, decantación primaria, cuba de aireación y decantación secundaria. Los fangos se tratan mediante digestión anaerobia, espesamiento y deshidratación mecánica con filtros banda.

El vertido del efluente se realiza en el cauce del río Mijares (punto AR-13 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14 de vertidos actuales). Los fangos, debido a su alto contenido en metales pesados, en concreto Zn y Pb, y de acuerdo con la información facilitada desde la concejalía de medio ambiente, son retirados, por la empresa CESPAS, S.A., al depósito controlado de Mas Vell en L'Alcora, perteneciente a Secolan, S.A.- Gestión Integral de Residuos.



Figura 6.10. Colectores de la E.D.A.R. de Almassora



Figura 6.11. Vistas de la depuradora municipal de Almassora.

✓ *Aguas residuales de Castellón de La Plana*

Las aguas residuales del municipio se canalizan hasta la depuradora instalada entre Castellón y el Grao, donde se someten a un tratamiento biológico mediante fangos activados con sistema convencional, que consta de las siguientes etapas: pretratamiento, decantación primaria, cuba de aireación, decantador secundario, filtración y desinfección mediante ultravioletas. El efluente se evacúa mediante emisario al mar (punto AR-14 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14. figura 6.12).



Figura 6.12. Colectores y emisario de la E.D.A.R. de Castellón de la Plana.

La línea de fangos consta de un tratamiento mediante digestión anaerobia y deshidratación mecánica con centrífugas.

✓ *Aguas residuales de Benicassim*

En el “Proyecto para la evaluación de la garantía de abastecimiento a núcleos urbanos con agua subterránea en la provincia de Castellón” (ITGE-DPC, 1990), en el Tomo VIII dedicado al municipio de Benicassim, se recoge que el tratamiento aplicado a las aguas residuales era de tipo primario y después se evacuaban al mar.

El tratamiento realizado en la actual depuradora es biológico mediante fangos activados, sistema convencional y tratamiento físico-químico. Consta de las siguientes etapas: pretratamiento, físico-químico, decantación primaria, cuba de aireación y decantador secundario. Una vez tratada, el agua se evacua mediante emisario al mar (punto AR-15 mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14). El esquema de colectores se muestra en la figura 6.13.

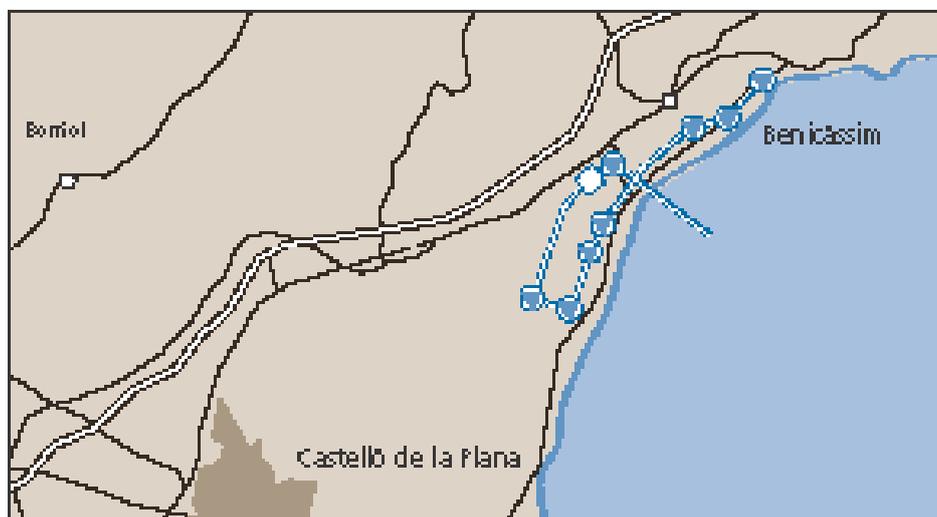


Figura 6.13. Esquema de colectores de AR y emisario de Benicassim.

En fecha de abril de 2004 la Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana (PESAR) tenía entre sus objetivos, la construcción de una balsa para la reutilización del agua procedente de esta depuradora.

✓ *Aguas residuales de Ribesalbes*

La depuradora está situada en la ribera del Embalse de Síchar, donde se evacúa el efluente (punto AR-16 del mapa 6.1 anexo I y tabla 6.14). En la línea de agua se realiza un tratamiento biológico mediante fangos activados con sistema de aireación prolongada, consta de las siguientes etapas: pretratamiento, cuba de aireación y decantación secundaria. En la línea de fangos se realiza una deshidratación mediante eras de secado.

La antigua depuradora se encontraba muy cerca de la actual. Las características de esta planta se recogen en el informe “Estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales” aunque todavía estaba en construcción. El proceso de depuración consistía en un tratamiento secundario por fangos activados con aireación con soplantes.



Figura 6.14. Fotografía panorámica del embalse de Sibar. En primer plano aparece la depuradora de Ribesalbes y el punto de vertido. Al fondo el núcleo urbano de Ribesalbes.

6.4.1.4. Tablas resumen de los vertidos de aguas residuales

A continuación se muestran dos tablas donde se recogen todos los datos relevantes a los vertidos actuales (tabla 6.14) e históricos (tabla 6.15) de aguas residuales en los municipios de la Plana de Castellón. La primera es el producto del inventario de focos contaminantes finalizado en diciembre de 2004 y que corresponde a los vertidos actuales de aguas residuales. La segunda tabla corresponde a datos sobre vertidos históricos obtenidos mediante fuentes bibliográficas.

Tabla 6.14. Vertidos actuales de aguas residuales. Situación en el mapa 6.1 del Anexo I

Puntos de vertido aguas residuales				
Código Mapa 6.1 Anexo I	Origen	Coordenadas		Destino vertido
		X	Y	
AR1	EDAR Almenara	738850	4403880	Acequia de riego
AR2	EDAR La Llosa	739840	4406050	Acequia de riego
AR3	EDAR Chilches	741032	4407079	Acequia de riego
AR4	EDAR Moncófar			Mar Mediterráneo
AR5	EDAR Vall d'Uixó	738950	4410300	Balsa de riego
AR6	Depuradora Industrial Mare Nostrum	738710	4410230	Río Belcaire
AR7	EDAR Nules	743850	4413960	Barranco Torrent
AR8	Balsa Mascarell	744688	4416111	Acequia de riego
AR9	EDAR Burriana			Mar Mediterráneo
AR10	EDAR Alquerías del Niño Perdido	748380	4421220	Río Seco
AR11	EDAR Onda-Bechí- Villareal	750650	4425330	Río Mijares
AR12	EDAR Villareal	750650	4425330	Río Mijares
AR13	EDAR Almassora	751633	4424369	Río Mijares
AR14	EDAR Castellón de la Plana			Mar Mediterráneo
AR-15	EDAR Ribesalbes	732550	4433830	Embalse Schar
AR-16	EDAR Benicasim			Mar Mediterráneo
AR17	Rechazo Planta Osmosis Inversa Vall d'Uixó	737653	4410813	Río Belcaire
AR18		736000	4412000	Río Belcaire
AR19	Rechazo Planta Osmosis Inversa Bechí	739923	4423933	Río Seco de Bechí
AR20	Rechazo Planta Osmosis Moncófar	742950	4410700	Río Belcaire

Tabla 6.15. Vertidos históricos de aguas residuales. Situación de los puntos en el mapa 6.2 del Anexo I.

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
ARH1	A.R. urbanas e industriales sin depurar	738850	4403880	Acequia de riego	Almenara	Hasta 1968	
	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente	738850	4403880	Acequia de riego		1968 - 1975	Tanque Imhoff, pequeño para caudal a tratar
	A.R. urbanas e industriales sin depurar	738850	4403880	Acequia de riego		1975 - 1999	Agua residual mezclada con agua de riego
ARH2	A.R. urbanas e industriales sin tratar	739840	4406050	Acequia de riego	La Llosa	Hasta 1962	
	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente	739840	4406050	Acequia de riego		1962 - 1974	Depuradora con tanque Imhoff pero por deterioro dejó de funcionar
	A.R. urbanas e industriales sin tratar	739840	4406050	Acequia de riego		1974 - 1999	
ARH3	A.R. urbanas e industriales sin tratar	741032	4407079	Acequia de riego	Chilches	Hasta 1961	
	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente	741032	4407079	Acequia de riego		1961 - 1971	Tanque Imhoff

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente	741032	4407079	Acequia de riego		1971 - (1)	Decantación física
ARH4	A.R. industriales sin tratar	737670	4410800	Río Belcaire	Vall d'Uixó	Hasta la entrada en funcionamiento depuradora Imepiel	
	A.R. industriales. Tratamiento insuficiente	737670	4410800	Río Belcaire		Hasta la entrada en funcionamiento depuradora Mare Nostrum	
-	A.R. urbanas. Tratamiento insuficiente			Riego		(1)	Tratamiento primario y posterior uso para riego
ARH5	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente. Nules	743850	4413960	Barranco Torrent	Nules	1963 - 1976	
	A.R. urbanas e industriales. Nules	743850	4413960	Barranco Torrent		1990 - (1)	Tanques Imhoff
ARH6	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente			Riego	Villavieja	1976 - 1980	Tratamiento secundario. En verano para riego, sin tratar
	A.R. urbanas e industriales. Tratamiento insuficiente	741900	4415500	Balsa de riego		1990 - (1)	Balsa de decantación
ARH7	A.R. urbanas sin tratar				Burriana	Hasta 1980	
ARH8	A.R. urbanas tratadas			Río Seco Bechí	Alquerías	1975 - 1980	Tratamiento secundario de fangos activados
	A.R. urbanas. Tratamiento insuficiente			Acequia de riego		1990 - (1)	Tratamiento aeróbico elemental.

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
ARH9	A.R. urbanas e industriales sin tratar			Río Seco de Bechí, barranco Ratils, recintos de las fábricas.	Onda	Hasta 1996	
ARH10	A.R. de industria cerámica	735900	4429000	Grietas o simas en recinto fábrica	Onda	1991(2)	
ARH11	A.R. de industria cerámica	736200	4429150	Barranco Ratils	Onda	1991(2)	
ARH12	A.R. de industria cerámica	741600	4426400	Barranco Ratils	Onda	1991(2)	Parte se reutiliza, el resto se vertía al barranco.
ARH13	A.R. de industria cerámica	741200	4426500	Barranco Ratils	Onda	1991(2)	Planta de tratamiento y reutilización del agua, el efluente se vertía al barranco.
ARH14	A.R. urbanas e industriales sin tratar	739 923	4423933	Río Seco Bechí	Bechí	(1)	
ARH15	A.R. de industria cerámica			Alcantarillado		1991 (2)	Decantación, y vertido al río. Capacidad de la mitad del agua generada por la población.
	A.R. urbanas e industriales sin tratar			Río Mijares	Villarreal	Hasta 1979	
ARH16	A.R. de industria cerámica	747000	4423750	Acequia de riego		1991 (2)	Tratamiento físico-químico.
ARH17	A.R. de industria cerámica	747400	4423650	Pozo		1991 (2)	Pozo de 16 m.

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
ARH18	A.R. de industria cerámica	748450	4426500	Sondeo		1991 (2)	Sondeo de 70m. Decantación natural en balsas.
ARH19	A.R.U. sin tratar	747400	4424100	Acequia Mayor de Arriba		1989 (3)	Parte del A.R.U. se vierte sin tratar. No muestra indicios de metales pesados
ARH20	Efluente E.D.A.R.	748900	442670	Acequia Mayor		1989 (3)	Contenido elevado en Pb, Ni y Zn.
ARH21	A.R. de industria cerámica	748900	4426650	Acequia Mayor		1989 (3)	Contenido alto en Pb, Ni y Zn
ARH22	A.R. De industria metalúrgica	748450	4426600	Acequia Mayor		1989 (3)	
ARH23	A.R. de industria cerámica	747350	4424150	Acequia		1989 (3)	
ARH24	A.R. de industria cerámica	747200	4424100	Acequia		1989 (3)	
ARH25	A.R. de industria cerámica	747050	4423950	Acequia Mayor Arriba		1989 (3)	
ARH26	A.R. de industria cerámica	747350	4423700	Acequia Mayor de Abajo		1989 (3)	
ARH27	A.R. de industria cerámica	747050	4423400	Acequia Mayor de Abajo		1989 (3)	
ARH28	A.R. urbanas e industriales sin tratar			Río Mijares	Almassora	Hasta 1971	

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
	A.R. urbanas e industriales insuficientemente tratadas			Río Mijares			En 1980 ya se había quedado pequeña, en 1990 se considera que 3500 m ³ /día de aguas residuales eran evacuados directamente al río
	A.R. de industria cerámica			Alcantarillado		1991 (2)	No se realizaba tratamiento previo al vertido al alcantarillado.
	A.R. de industria cerámica			Alcantarillado		1991 (2)	Vertido sólo en casos excepcionales, la mayoría se reutiliza.
ARH29	A.R. de industria cerámica	750300	4428800	Pozo		1991 (2)	La mayoría del agua generada se reutiliza.
ARH30	A.R. de industria cerámica	747150	4432400	Pozo	Castellón	1991 (2)	Parte del agua residual se reutiliza.
ARH31	A.R. de industria cerámica	749000	4432500	Río Seco		1991 (2)	
ARH33	A.R. de industria cerámica	739900	4438350	Balsa	Alcora	1991 (2)	
ARH34	A.R. de industria cerámica	741600	4437500	Excavación		1991 (2)	
ARH35	A.R. de industria cerámica	740100	4438800	Balsa		1991 (2)	Balsa de infiltración.
ARH36	A.R. de industria cerámica	741250	4437250	Balsa		1991 (2)	Balsa de infiltración.
ARH37	A.R. de industria cerámica	739650	4438850	Balsa		1991 (2)	Reutilización y almacenamiento

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
							en balsas.
ARH38	A.R. de industria cerámica	736950	4439400	Balsa		1991 (2)	Balsas de infiltración.
ARH39	A.R. de industria cerámica	737250	4439650	Barranco Baso		1991 (2)	
-	A.R. de industria cerámica			Barrancos		1991 (2)	Varias industrias vertían sus aguas residuales a barrancos sin detallar punto de vertido.
ARH40	A.R. de industria cerámica (4)	750250	4434250	Vertido a cauce		(4)	
ARH41	A.R. de industria cerámica (4)	750250	4430250	Pozo	Castellón	(4)	Penetra zona saturada 70m
ARH42	A.R. de industria cerámica (4)	750400	4428750	Pozo		(4)	Penetra zona saturada 13m
ARH43	A.R. de industria cerámica (4)	750750	4428700	Pozo		(4)	Profundidad 16 m
ARH44	A.R. de industria cerámica (4)	748150	4431800	Pozo		(4)	Profundidad 30 m
ARH45	A.R. de industria cerámica (4)	748300	4431700	Pozo	Castellón	(4)	Profundidad 30 m
ARH46	A.R. de industria cerámica (4)	748300	4431500	Pozo		(4)	Profundidad 10 m
ARH47	A.R. de industria cerámica (4)	748550	4431500	Pozo		(4)	Profundidad 43 m
ARH48	A.R. de industria cerámica (4)	749100	4426300	Pozo		(4)	Profundidad 77 m
ARH49	A.R. de industria cerámica (4)	749200	4426200	Pozo	Villarreal	(4)	Profundidad 46 m
ARH50	A.R. de industria cerámica (4)	747500	4425800	Pozo		(4)	Profundidad 30 m
ARH51	A.R. de industria cerámica (4)	745750	4425600	Pozo		(4)	Profundidad 33 m

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
ARH52	A.R. de industria cerámica (4)	742000	4426200	Pozo	Onda	(4)	Profundidad 18 m
ARH53	A.R. de industria cerámica (4)	742900	4425950	Pozo	Villarreal	(4)	Profundidad 80 m
ARH54	A.R. de industria cerámica (4)	743000	4426100	Pozo		(4)	Profundidad 10 m
ARH55	A.R. de industria cerámica (4)	744500	4425750	Vertido en superf.		(4)	
ARH56	A.R. de industria cerámica (4)	744650	4425850	Pozo		(4)	
ARH57	A.R. de industria cerámica (4)	735600	4428300	Vertido en superf.		Onda	(4)
ARH58	A.R. de industria cerámica (4)	735400	4428500	Vertido en superf.	(4)- 1991(2)		
ARH59	A.R. de industria cerámica (4)	735750	4428600	Pozo	(4)		Profundidad 30 m
ARH60	A.R. de industria cerámica (4)	742600	4411600	Vertido en superf.	Nules	(4)	
ARH61	A.R. de industria cerámica (4)	736500	4427000	Vertido en superf.	Onda	(4)	
ARH-62	A.R. industrial Cartonajes Europa	742969	4410947	Cartonajes Europa	Moncófar	- 1998 (6)	Inyección directa al subsuelo de colas sin tratar y efluente de depuradora industrial
ARH-63	A.R. industrial Curtidos Nules	743264	4410153	Río Belcaire		-2002-(5)	Depuradora industrial de Curtidos Nules
VH29	A.R. de industria cerámica (4)	741900	4422200	Vertido en superf.	Betxí	(4) y (7)	Excavación con vertido
VH30	A.R. de industria cerámica (4)	740500	4426300	Vertido en superf.	Onda	(4) y (7)	Excavación con vertido
VH21	A.R. de industria cerámica (4)	735700	4427000	Vertido en superf.	Onda	(4) y (7)	Excavación
VH22	A.R. de industria cerámica (4)	736000	4429250	Vertido en superf.		(4) y (7)	Excavación
VH23	A.R. de industria cerámica (4)	741500	4422400	Vertido en superf.	Betxí	(4) y (7)	Excavación con vertidos o Vertedero de residuos sólido

Vertidos históricos de aguas residuales							
Código Mapa 6.2. Anexo I	Tipo vertido	X	Y	Punto vertido	Municipio	Periodo	Observaciones
VH24	A.R. de industria cerámica (4)	745000	4423800	Vertido en superf.	Villarreal	(4 y (7))	Excavación
VH25	A.R. de industria cerámica (4)	745200	4420350	Vertido en superf.	Alquerías	(4) y (7)	Excavación
VH26	A.R. de industria cerámica (4)	746100	4418950	Vertido en superf.		(4) y (7)	Excavación
VH27	A.R. de industria cerámica (4)	746150	4417300	Vertido en superf.	Burriana	(4) y (7)	Excavación
VH28	A.R. de industria cerámica (4)	743100	4410600	Vertido en superf.	Moncófar	(4) y (7)	Excavación

(1) Hasta la entrada en funcionamiento de la actual EDAR

(2) Vertido realizado al menos en el año indicado, fecha del inventario realizado para el estudio "Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano"

(3) Vertidos realizados al menos en 1989, datos procedentes de Aucejo *et al.* (1997)

(4) Datos procedentes de Sahuquillo Herráez, A. (1977)

(5) Vertido realizado al menos en el 2002, fecha del análisis realizado por el Instituto de Medicina Legal

(6) Vertido realizado al menos hasta 1998, fecha del análisis realizado por el Instituto Anatómico Forense de Valencia

(7) Vertidos sólidos en excavaciones con posibles vertidos líquidos procedentes de la industria cerámica. Ver situación en el mapa 6.3

6.4.2. Residuos sólidos

6.4.2.1. Introducción: Antecedentes histórico/legales

A) Plan Integral de Residuos de la Comunidad Valenciana

El 24 de diciembre de 1997 se aprobó por el Decreto 317/1997 el Plan Integral de Residuos de la Comunidad Valenciana. En él se incluyó una descripción del estado del tratamiento de los residuos en la Comunidad Valenciana, para ello se realizó un inventario según el tipo de residuos, con especial hincapié en los de origen industrial, también se analizaron las instalaciones de eliminación de residuos, el destino de los residuos (vertedero incontrolado, vertederos incontrolado), etc. En cuanto a la producción de residuos industriales generados en la Comunidad se estimó en base al inventario realizado por EMGRISA en 1994, con algunas modificaciones realizadas en base a las Declaraciones de grandes productores de residuos y memorias anuales de gestores autorizados, y con los datos basados en 932 entrevistas realizadas a otros tantos representantes de empresas industriales radicadas en la Comunidad.

A pesar de las limitaciones que pueda presentar el Plan, respecto a los datos que incluye, supone una ayuda muy útil para situar y valorar el estado de la gestión de residuos a fecha de 1995-96.

En el apartado dedicado a las instalaciones de eliminación de residuos sólidos urbanos se constata que, del total de 16 vertederos controlados de la Comunidad, no todos ellos reúnen las condiciones sanitarias adecuadas. En 1996 estas instalaciones recibieron 978.035 Tm de residuos. El 10% de los residuos llevados a vertedero corresponde a la provincia de Castellón, un 68% a la de Valencia y un 22% a Alicante.

En la provincia de Castellón operaban cuatro vertederos sanitariamente controlados, de los que el más importante es el de Onda. Por su parte, Peñíscola cuenta con vertedero municipal y la comarca del Alto Palancia vierte sus residuos de manera incontrolada en el vertedero de Altura. Los municipios de la Mancomunidad de Espadán-Mijares depositan sus residuos en un vertedero situado en Tales, propiedad de la Diputación de Castellón. También, el vertedero de Cortes de Arenoso es propiedad de la Diputación de Castellón y recibe los residuos de la Mancomunidad del Alto Mijares.

Una proporción importante de los R.S.U. generados en la Comunidad Valenciana se admitieron como objeto de vertido incontrolado. Según los datos disponibles sobre los residuos tratados en el año 1996 y considerando una producción total de residuos en la Comunidad de 2.048.377 tm/año, el 35% de los residuos producidos (728.115 tm/año) serían objeto de vertido no controlado. Esta situación se consideró especialmente grave en las provincias de Castellón y Alicante, donde el vertido incontrolado ascendería al 62% y 37% respectivamente de los residuos generados. En la provincia de Valencia, el vertido incontrolado es de un 27% de los residuos producidos.

Tabla 6.16. Toneladas de R.S.U. depositadas en vertederos

Prov. Castellón		
Destino	tm 1995	tm 1996
Onda	72000	74167
Tales	706	735
Cortes Arenoso	3500	3700
Peñíscola	7874	7874

La gestión de los residuos sólidos urbanos en la Comunidad Valenciana se resume en la tabla 6.17 y en la figura 6.15, en la que se destaca la adecuación del tratamiento que reciben los residuos.

Tabla 6.17. Tratamiento de los residuos en la Comunidad Valenciana. (*) Valor calculado a partir de una producción total estimada de 1,2 Kg/hab/día, considerando la población fija y estacional. () No se han incluido los rechazos de las plantas de tratamiento al haber sido contabilizados en la columna anterior.**

PROVINCIA	R.S.U. (*) PRODUCIDOS	TRATADOS EN PLANTAS		DIRECTOS A VERTEDERO (**)		VERTIDO INCONTROLADO
		Adecuado	No Adecuado	Adecuado	No Adecuado	
Castellón	272.929	-	-	4.435	98.087	170.407
Valencia	1.070.828	224.691	334.093	101.862	116.952	293.230
Alicante	704.620	-	361.516	1.112	77.514	264.478
Total	2.048.377	224.691	695.609	107.409	292.553	728.115
	100%	11%	34%	5%	15%	35%

Los valores correspondientes a los residuos tratados en plantas y depositado en vertederos se obtuvieron a partir de la información de los explotadores y la administración y el volumen de vertido incontrolado es la diferencia entre éstos y la producción total estimada.

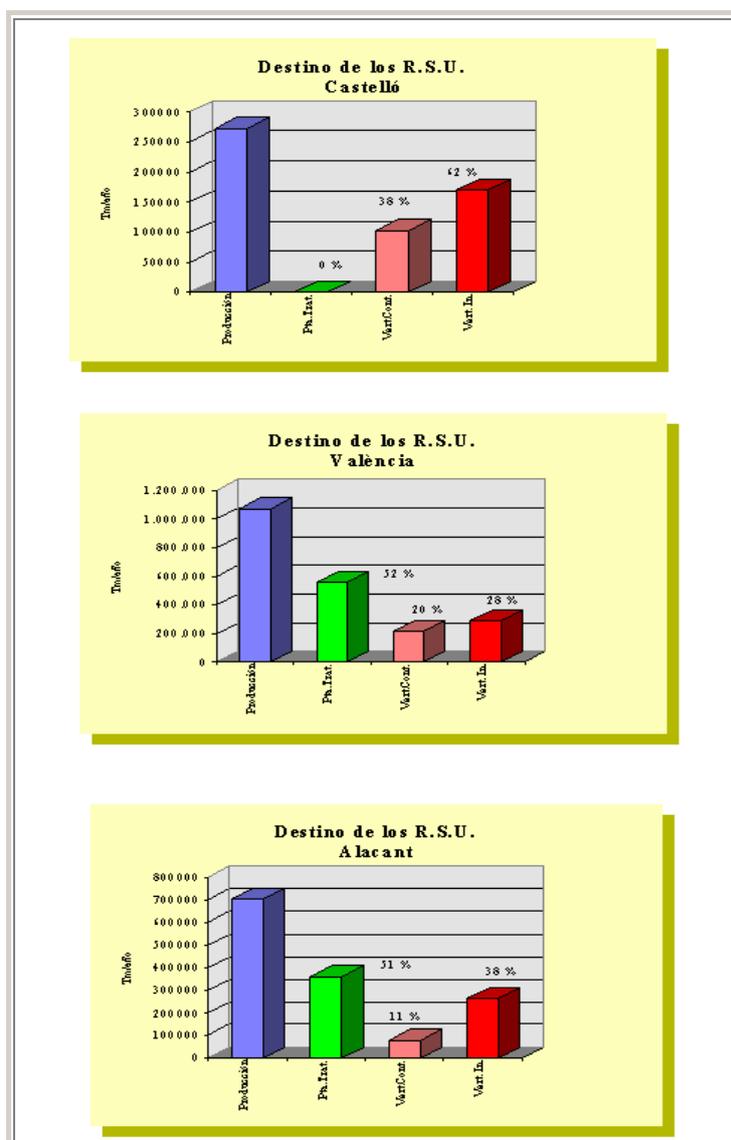


Figura 6.15: Tratamiento de los residuos en la Comunidad Valenciana.

En cuanto a los residuos sólidos inertes se desconocían el destino final de la mayoría de los residuos inertes generados en la Comunidad. Parte de estos residuos se utilizaban para el relleno de huecos, terraplenes, etc., en obras de urbanización, en obras públicas y en transformaciones agrícolas, etc. Pero una parte sustancial se vertía clandestinamente en lugares de dominio público, bordes de caminos, barrancos, etc.

En la provincia de Castellón se ubicaba, únicamente, un vertedero de inertes en el municipio de Alcora, de titularidad privada (CONTENIR S.L.).

Las comarcas que generaban mayor cantidad de residuos especiales eran l'Horta, en la provincia de Valencia y en la provincia de Castellón, la Plana Alta, la Plana Baixa y l'Alcalaten. En las comarcas de Castellón se presentó prácticamente un monocultivo industrial responsable de la generación de residuos especiales, monocultivo centrado en el sector azulejero (CNAE 247), y prácticamente todos los lodos cerámicos se producían en esta provincia.

Se admite que un reducido número de empresa realizaban la Declaración anual a la que estaban obligados productores de los residuos Especiales, cuando superaban las 10 tm/año. En el año 1995 se recogieron 139 declaraciones pero se estimó que más de 2.500 empresas estaban obligadas a presentar este tipo de declaración.

Por sectores se observó que el mayor porcentaje de cumplimentación se da en el Sector Cerámico que acumula el 44,6% de las declaraciones presentadas. Las cantidades declaradas se resumen en la tabla 6.18.

Tabla 6.18. Cantidades de residuos declarados.

RESIDUOS (Corriente)	tm/año DECLARADAS
Lodos Sector Cerámica	110.988
Ptos. Oleosos	4.613
Residuos con Disolventes	1.552
Lodos de Diferentes Características	10.128
Residuos Sólidos de Distintas Características	10.971
Baños Concentrados	978
TOTAL	139.230

Con respecto a la gestión de los residuos Especiales que se declararon por los productores en el año 1995 sólo se indicó una adecuada gestión para el 24% de los residuos declarados, de los cuales el 86% han sido gestionados por empresas de la Comunidad Valenciana y el 14% restante por gestores ubicados en otras Comunidades Autónomas.

Para el resto de residuos declarados (el 75% del total) no se indica el gestor o la empresa indicada no está autorizada. Esta anomalía se daba sobre todo en el sector cerámico ubicado en la provincia de Castellón, y según se indica en el Plan, estas aguas y los lodos se entregaban a empresas que se dedicaban a la reutilización (atomizadoras) pero que no disponían de la adecuada autorización como gestores. Cuando no se tienen en cuenta los residuos del sector cerámico los residuos declarados gestionados adecuadamente sumaban un 86%.

La mayor parte de los residuos Especiales generados en la Comunidad Valenciana y a su vez gestionados adecuadamente se trataban fuera de ésta principalmente en el País Vasco y Cataluña.

En resumen de las aproximadamente 200.000 tm/año de Residuos Especiales Industriales que se estimó se generaron en la Comunidad Valenciana en 1995 (de los cuales más de 58.000 tm/año son lodos cerámicos):

1. Se declararon 139.230 tm/año (con lodos cerámicos) y 28.241 (sin contar lodos cerámicos) (tabla 6.19 y figura 6.16).
2. Se gestionaron a través de un gestor autorizado 32.412 tm/año (con lodos cerámicos) y 24.462 tm/año (sin lodos cerámicos) (tabla 6.16 y figura 6.17).

Por tanto, la cantidad declarada se consideró era un 69% de lo realmente existente y de las 200.000 tm/año de residuos Especiales que se estimó se generaron en la Comunidad Valenciana en 1995, sólo el 16,2% se gestionaron de forma controlada y, entonces, aproximadamente 160.000 tm/año de residuos Especiales no reciben una gestión controlada.

Tabla 6.19: Porcentajes de Residuos Especiales declarados y gestionados adecuadamente.

	Residuos Declarados (% Total Generado)	Residuos Gestionados adecuadamente (% Total Generado)
Teniendo en cuenta lodos Cerámicos	69%	16,2%
Sin tener en cuenta lodos cerámicos	19,8%	17%

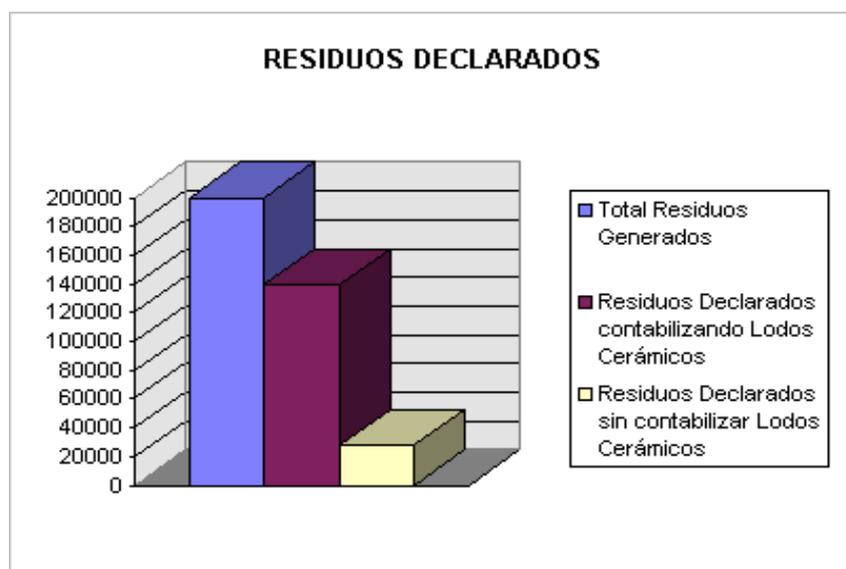


Figura 6.16. Residuos especiales declarados.

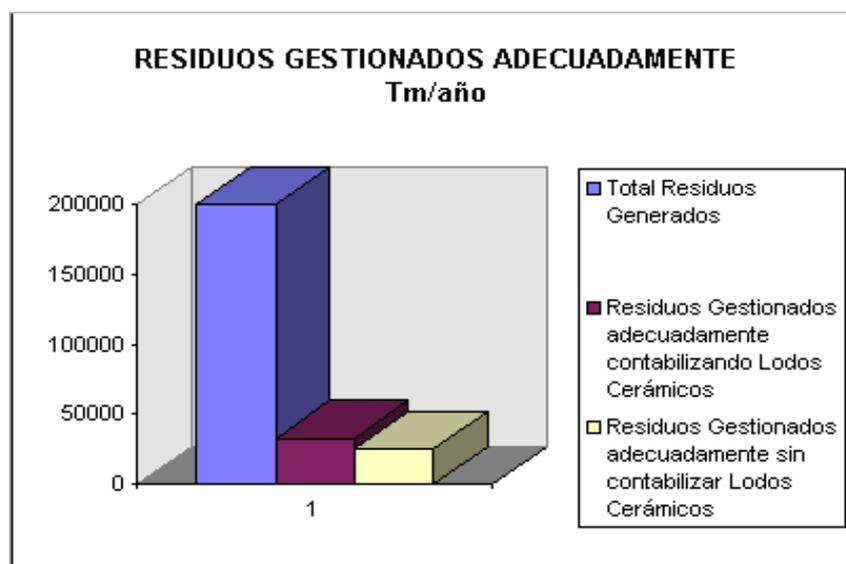


Figura 6.17. Residuos especiales gestionados adecuadamente.

Con respecto a los lodos cerámicos se consideró que recibían un tratamiento adecuado puesto que se valorizaban bien en las propias instalaciones, bien en plantas atomizadoras. Sin embargo, su gestión y transporte no estaba administrativamente controlada ya que los encargados del reciclaje de los lodos no se encontraban dados de alta como Gestores.

Por otra parte, en el apartado seis del Plan que correspondía al programa de gestión de residuos industriales y suelos contaminados, y se realizaba un análisis por sectores industriales y se detalla que la industria cerámica generó 44.444 tm/año de residuos Especiales, principalmente lodos y suspensiones con material cerámico, 16.064 tm/año de No Especiales (lodos y suspensiones cerámicas no caracterizadas como especiales, polvo de tragante trapos de limpieza, etc.), y 121.470 tm/año de residuos inertes.

Gran parte de los residuos generados se podrían reciclar al propio proceso (alrededor de un 70 %), pero, en muchos casos no es rentable dado el bajo coste de la materia prima, por lo que se suelen evacuar en vertederos controlados. Se generaron 33.281 tm/año de suspensiones acuosas y 24.398 tm/año de sólidos o fangos (en parte del tratamiento de las citadas suspensiones), de los cuales se estima que unas 17.400 Tm/año de residuos no se podrían reciclar.

Los residuos no valorizables se trataban (1997) en SECOLEN (Villarreal) que durante el año 1996 gestionó unas 16.000 Tm/año de residuos cerámicos. Los residuos recibían un tratamiento de Inertización y se enviaban al nuevo vertedero de Inertizados ubicado en la zona. De las 17.400 Tm/año una vez sometidos al tratamiento quedaban 4.000 tm/año.

Respecto a los residuos Inertes, solo se indicaba en el Plan, que los no cocidos se pueden reciclar al propio proceso como materia prima. que son 45.000 tm/año y que en el caso de que estos residuos no puedan reciclarse deberán ser eliminados en un vertedero adecuado según su caracterización de residuo (si el residuo es inerte se eliminará en un vertedero de inertes, si es especial deberá inertizarse).

Los residuos no especiales, para los que se especificó la valorización, son polvos provenientes del tratamiento de gases que se recuperan en las propias instalaciones y los lodos de la cerámica que por sus características no estén incluidos dentro del grupo de Especiales.

En valorización mediante tratamientos específicos se han incluyeron 18.298 tm/año de lodos procedentes del sector cerámico a las cuales habría que incrementarles las 25.275 tm/año procedentes de suspensiones acuosas tratadas *in situ*, por lo que el resultado sería 43.573 tm/año valorizadas. Sin embargo se esperaba, por experiencia en otros países, que no se valorizaría todo sino un 70% (30.501 tm/año) por lo cual un 30% iría a parar al gestor de lodos cerámicos SECOLEN (17.430 tm/año). Una vez efectuado un tratamiento en SECOLEN estos lodos se convertirían en unas 4.000 tm/ año que irían a parar a vertedero de inertes, en el caso de que se comprobara que los lodos se han inertizado o al vertedero de Especiales.

En cuanto al programa de gestión de RSU e inertes, se basó en la Zonificación y para el desarrollo espacial del nuevo modelo de gestión de los RSU se dividió el territorio del ámbito de la Comunidad Valenciana en Zonas que podían o no subdividirse en lo que se ha denominado Áreas de gestión.

De acuerdo con este esquema, se subdividió la Comunidad Valenciana en 17 zonas (actualmente 18), cinco correspondientes a la provincia de Castellón, siete a la provincia de Valencia y cinco a la de Alicante.

B) Modificación del Plan integral de Residuos de la Comunidad Valenciana

El Plan Integral de Residuos descrito anteriormente, se modificó mediante el Decreto 32/1999, de 2 de marzo, y finalmente en el marco de la competencia legislativa de la Generalitat sobre residuos nace la Ley 10/2000, de 12 de diciembre, de Residuos de la Comunidad Valenciana.

En el capítulo II del título I, dedicado a la organización y competencias de las administraciones públicas, se establece con carácter general la competencia de las entidades locales para la gestión de los residuos urbanos o municipales, siendo los municipios titulares del servicio público de recogida, transporte, valorización y eliminación de residuos urbanos. Asimismo, se prevé, de forma expresa, la posibilidad de que se constituyan voluntariamente consorcios entre los entes locales y la Generalitat, así como la posibilidad de que los municipios soliciten su dispensa en los términos dispuestos en la vigente legislación de régimen local.

Las diputaciones provinciales contribuirán a la adecuada ejecución de las competencias locales, tal y como dispone al efecto la legislación de régimen local.

La Generalitat ostenta competencias sobre el régimen jurídico de la producción y gestión de los residuos, destacando la mayor intervención respecto de los peligrosos, de conformidad con la normativa básica

estatal. Asimismo coordina mediante los diferentes planes autonómicos de residuos todas las actuaciones que se desarrollen en materia de gestión de residuos, y colabora con las administraciones locales para lograr una adecuada prestación de los servicios de su competencia. Se prevé, igualmente, la posibilidad de que la Comunidad Autónoma declare servicio de titularidad autonómica o local todas o algunas de las actividades de gestión de residuos, disponiéndose al efecto de forma expresa la titularidad autonómica de las actividades de valorización y eliminación de los siguientes residuos: pilas botón y acumuladores, frigoríficos con clorofluorocarbonos, lámparas de mercurio y medicamentos caducados.

En el título II se regula la planificación, competencia de la Generalitat, cuyo objetivo es coordinar la actuación de las diferentes administraciones públicas en aras de una adecuada gestión de los residuos. Se prevén en el ámbito autonómico dos tipos de planes, el Plan Integral de Residuos y los planes zonales, ambos de obligado cumplimiento para todas las administraciones públicas y particulares.

Los planes zonales, que se constituyen como instrumentos de desarrollo y mejora del Plan Integral de Residuos, son documentos detallados que adaptarán las previsiones de éste a cada zona que delimiten, pudiendo modificar, cuando sea conveniente, aquellas previsiones del plan integral que no tengan un carácter vinculante o normativo.

Como instrumento bisagra entre las previsiones de los planes autonómicos y la gestión de los residuos de servicio público, se regulan los denominados proyectos de gestión. Son planes de alcance generalmente supramunicipal, que establecerán la forma en que se va

llevar a cabo la construcción de las infraestructuras e instalaciones y el desarrollo de la gestión de los residuos. A través de estos planes también se da cabida a la prestación del servicio por la iniciativa privada, mediante un sencillo procedimiento de concurso en el que se garantiza la pública concurrencia para obtener la condición de adjudicatario de la gestión indirecta de este servicio.

C) *Plan Zonal de Residuos*

Para el desarrollo espacial del modelo de gestión de los RSU se ha dividido el territorio del ámbito de la Comunidad Valenciana en Zonas que pueden o no subdividirse en lo que se ha denominado Áreas de gestión.

En las Áreas de gestión se han agrupado los municipios cuyas características y proximidad recomiendan un tratamiento conjunto en lo que se podría denominar como unidades básicas de gestión, por ejemplo estaciones de transferencia, instalaciones para eliminación o tratamiento de una parte de los residuos producidos, etc. Las Zonas, por su parte, engloban a todos los municipios que solucionan la gestión de sus residuos de manera integrada y completamente independiente de las zonas contiguas.

De acuerdo con este esquema, se subdividió la Comunidad Valenciana en 18 zonas, cinco correspondientes a la provincia de Castellón, siete a la provincia de Valencia y seis a la de Alicante. Los municipios de la Plana de Castellón quedan inscritos en dos zonas (II y III respectivamente).

Por una parte, el 18 de enero de 2002 se aprobó el Plan Zonal de Residuos de las Zonas III y VIII, su ámbito de aplicación se extiende a las

comarcas de la Plana Baixa (Almenara, Chilches, La Llosa, Moncófar, Nules, Vall d'Uixó y Villavieja) y Alto Palancia, pertenecientes a la Zona III y L'Horta y Camp de Morvedre pertenecientes a la Zona VIII del Plan Integral de Residuos de la Comunidad Valenciana.

Este plan zonal de residuos urbanos ha supuesto la reorganización de las zonas III y VIII del Plan Integral de Residuos de la Comunidad Valenciana en dos áreas de gestión que unen comarcas de las dos zonas. Un área de gestión (área de gestión 1) comprende la comarca de l'Horta (que se incluyó en la zona VIII del PIR) y la otra (área de gestión 2), unirá conjuntamente las comarcas del Alto Palancia, Plana Baixa (ambas incluidas en la zona III del PIR) y Camp de Morvedre (incluida en la zona VIII del PIR). En cuanto, a la población involucrada sería en la Plana Baixa de 64.202 habitantes, en el Alto Palancia de 26.868 habitantes y en el Camp de Morvedre de 73.888 habitantes. Además, se ha incluido el municipio de Alquerías del Niño Perdido con una población de 4.406 habitantes.

Dada la presencia de diversos parques naturales en el área objeto del estudio, para la identificación de zonas aptas para la implantación de infraestructuras de gestión de residuos del área de gestión 2, se delimitaron sus ámbitos siguiendo los planes de ordenación de los ya aprobados y de los que su aprobación estaba muy próxima para eliminar las zonas que se encuentran. Los parques delimitados fueron: la Sierra de Espadán, la Sierra Calderona y la Marjal de Almenara. Además se ha considerado la lista de los Lugares de Interés Comunitario (LIC's) susceptibles en su caso de formar parte de la Red Natura 2000.

El Plan tendrá una vigencia de 20 años, transcurridos los cuales deberá revisarse en su integridad.

El resto de municipios de la Plana de Castellón se engloban en la denominada Zona II, que incluye a: L'Alcora, Almassora, Betxí, Burriana, Castelló de la Plana y Onda. Precisamente, ha sido el plan que incluye la Zona II, IV y V, el último en redactarse y aprobarse en la provincia de Castellón, entrando en vigor el 22 de diciembre de 2004 mediante la Orden de 2 de diciembre de 2004.

El ámbito de aplicación del Plan Zonal comprende, por tanto, el sector central del territorio de la provincia de Castellón de la Comunidad Valenciana y abarca un total de 44 municipios, de los que 21 pertenecen a la Zona II (excluyéndose Alquerías del Niño Perdido, Cabanes y Oropesa), 10 a la Zona IV (excluyéndose Villanueva de Viver) y 13 de la Zona V, y afectará a los Residuos Urbanos y Municipales de una población total equivalente que se estima en 395.782 habitantes equivalentes (habitantes fijos son 313.635, mientras que la poblacional estacional es de 328.588 habitantes), perteneciendo la mayor parte de los mismos a la Zona II puesto que se estima su población equivalente en 381.788, la de la Zona IV en 8.860 y finalmente la de la Zona V se estima en 5.134 habitantes equivalentes.

Gran parte de este plan se fundamenta en la infraestructura creada por la sociedad Reciplasa con su Planta de Valorización situada en Onda, que se tratará específicamente en el apartado siguiente. Además, se propone la construcción de estaciones de transferencia, a razón de una para la Zona IV, Área 8 y otra para la Zona II, Área 4, con la única salvedad de los municipios colindantes que se encuentren a una distancia en tiempo inferior a 30 minutos en trayecto de ida a la Planta de Valorización situado en Onda. En cuanto, a la estación de transferencia de Almassora, que ya existe, se deberá adaptar para acoger a los municipios de la Zona II que actualmente no se incluyen y que se

encuentren a una distancia en tiempo superior a 30 minutos en trayecto de ida a la Planta de Valorización situado en Onda, además de adaptarse a la recogida selectiva de materia orgánica.

D) RECICLA S.A.

Como se ha visto, el Plan Zonal aprobado el 22 de diciembre de 2004 (Zona II, IV y V) se cimentó en la infraestructura de tratamiento de residuos creada por la sociedad Reciplasa.

El 9 de junio de 1994, las distintas Administraciones Públicas con competencias en esta materia en la zona de Castellón y la Comarca de La Plana (Ayuntamientos y Generalitat Valenciana) constituyeron la sociedad “Reciplasa, Reciclados de Residuos La Plana S.A.”, como una Sociedad participada por diferentes ayuntamientos de la Plana, cuyo objetivo social era la construcción y posterior arrendamiento no financiero a terceros de las infraestructuras necesarias para la explotación del tratamiento de los residuos de los municipios de L’Alcora, Almassora, Benicassim, Betxí, Burriana, Castellón, Onda y Villarreal, así como la adquisición de los terrenos que al efecto se seleccionaron, además de la recogida y del propio tratamiento de los citados residuos.

La Planta de Reciclaje de Onda fue inaugurada el 14 de marzo de 1998, fecha en la que dio comienzo el periodo de pruebas y puesta en marcha de la instalación, finalizando dicho periodo el 31 de julio de 1998. A partir del 1 de agosto de 1998 comenzó un periodo de explotación provisional hasta la definitiva adjudicación del concurso de explotación de instalaciones, adjudicación que se llevó a cabo el día 17 de mayo de 1999.

Dos eran las instalaciones principales de Reciplasa, la Planta de Reciclado y Compostaje con Vertedero de Rechazos (evolución de la primera Planta de Reciclaje) en el término municipal de Onda y la Plana de Transferencia de Almassora. En la planta de Onda se trataban de forma selectiva y diariamente los residuos procedentes de la Plana de Transferencia y de los municipios que vertían directamente a la instalación (Betxí, L'Alcora y Onda).

Las toneladas recogidas y tratadas en las instalaciones durante todo el año 2003 ascendieron a la cantidad total de:

- Recogida domiciliaria: 8.083.950 Kg.
- Recogida mercados: 56.160 Kg.
- Voluminosos: 204.700 Kg.
- Poda: 309.000 Kg.
- Selectiva: 32.780 Kg.

Esto representó un 70% de los residuos que se generaron en la provincia y se consideró que esta planta tendría capacidad suficiente para absorber la producción de basuras domésticas de los municipios que utilizaban las instalaciones de la Diputación de Castelló en Tales y en Cortes de Arenoso, y serían, además, las únicas instalaciones en servicio que cumplirían la normativa europea de gestión de residuos.

Por estas razones, responsables de las consejerías de Hacienda y de Territorio y Vivienda y de Reciclasa acordaron que la infraestructura del consorcio intermunicipal de residuos de la Plana se incorporara a las necesarias para plan zonal que se encontraba todavía pendiente de desarrollo.

En el Plan Zonal se propuso la adaptación de la planta a la cantidad de residuos a recibir por todos los municipios que abarca su

ámbito y a la implantación de la recogida selectiva de materia orgánica. Además, se adecuará la zona de maduración y almacenamiento del compost, actualmente al aire libre, mediante al menos, construcción de una cubierta y adecuación de los drenajes, todo ello para evitar los efectos de posibles episodios de precipitación.

La Planta deberá contar, independientemente de las tecnologías actuales en funcionamiento, con las siguientes líneas: recuperación de materiales, línea de tratamiento exclusiva de la materia orgánica recogida selectivamente independiente de la línea de tratamiento de materia orgánica procedente de la recogida en masa, línea de tratamiento de fracción resto y residuo en masa, línea de acondicionamiento y trituración de residuos de poda y jardinería, y en su caso, de otros materiales estructurantes, aditivos y coadyuvantes, y línea de incineración de animales domésticos muertos e instalaciones de eliminación.

Dado que el vertedero de residuos anexo a la Planta de Compostaje de Onda no dispone de capacidad suficiente para los 20 años de vigencia del Plan Zonal, se planea la ampliación del mismo o alternativamente construir una nueva instalación en otro emplazamiento con capacidad suficiente para verter los rechazos de la instalación de valorización y otros residuos no valorizables.

D) *Vertederos Incontrolados*

Debido al retraso en la puesta en marcha del Plan de Residuos del área III y de la zona II, han sido muchos, los municipios de la Plana de Castellón, que no han contado con vertederos controlados para almacenar sus residuos.

En los siguientes apartados se analizará la gestión de los residuos sólidos de cada municipio.

6.4.2.2. Residuos sólidos en los municipios de la Plana de Castellón

En este apartado se expone la situación de cada término municipal, tratando tanto los vertederos actuales como los clausurados. Se hace referencia en cada vertido al código del punto en el mapa 6.3 del anexo I y en la tabla 6.22 de vertidos sólidos actuales.

✓ Residuos sólidos de Almenara

Los residuos sólidos urbanos del municipio son evacuados e incinerados en un vertedero incontrolado situado en una antigua cantera ubicada al este de la población, muy cerca de las denominadas Balsas de Almenara. Corresponde con el punto V1. Figura 6.18.

Coordenadas UTM	
X	740 307
Y	4 404 476



Figura 6.18. Vertedero incontrolado de Almenara. V1.

No existe ningún tipo de control en su entrada y por tanto puede depositarse cualquier tipo de residuo.

El antiguo vertedero de la población (V2) se encuentra muy cerca del actual, habiéndose construido encima un área de descanso (figura 6.19), justo al lado de la zona húmeda conocida como “Els Estanys”, protegida por la legislación autonómica (figura 6.20).

Coordenadas UTM	
X	740 554
Y	4 404 380



Figura 6.19. Área de descanso construida sobre el vertedero clausurado de Almenara. V2



Figura 6.20: Zona húmeda Els Estanys, junto a vertedero clausurado de Almenara.

✓ *Residuos sólidos de La Llosa*

Los residuos sólidos urbanos son recogidos por la empresa Tetma perteneciente al grupo empresarial Lubasa y dedicada el proceso de recogida de residuos urbanos y el traslado posterior a diferentes plantas de tratamiento. El destino final de los residuos no era conocido por parte del ayuntamiento.

El antiguo vertedero (V3) se encontraba en el paraje denominado como Montaña Negra, excavado sobre materiales detríticos altamente permeables, dispuestos sobre formaciones carbonatadas triásicas en facies Muschelkalk Tm3 (figura 6.21).

Coordenadas UTM	
X	738 060
Y	4 406 450



Figura 6.21. Estado actual del antiguo vertedero municipal clausurado de La Llosa (V3). Obsérvese que se siguen depositando residuos de forma ilegal.

✓ *Residuos sólidos de Xilxes*

Los residuos sólidos urbanos son depositados en un vertedero excavado directamente sobre los materiales permeables de la Plana de Castellón (ITGE-DPC, 1990) y situado en la partida del Palmeral, al este del casco urbano (V4).

Se trata de un vertedero incontrolado, sin ningún tipo de registro en su entrada (figura 6.22).

Coordenadas UTM	
X	741 177
Y	4 408 736



(A)



(B)

Figura 6.22. Vertedero incontrolado de Xilxes. V4. A). Vista de la entrada. No existe ningún control. B). Detalle de una celda del vertedero.

✓ *Residuos sólidos de Moncófar*

Actualmente no existe ningún vertedero activo en esta población y, en el momento de confeccionar este inventario (2004), los residuos urbanos se recogen por la empresa Marcelino Carretero y se llevan al vertedero de Vall d'Uixó. Se tiene constancia de que hace años hubo un

vertedero incontrolado, ahora tapado (V5), cuyo estado se muestra en la figura 6.23.

Coordenadas UTM	
X	740 554
Y	4 404 380



Figura 6.23. Antiguo vertedero de Moncófar, actualmente clausurado (V5).

✓ *Residuos sólidos de la Vall d'Uixó*

A) Vertedero municipal de residuos sólidos (V6)

Este vertedero estuvo en uso hasta el 1 diciembre del 2004, después de esta fecha la empresa TETMA traslada los residuos de la Vall d'Uixó a su planta de Segorbe.

Hasta la clausura este vertedero recibía los residuos sólidos urbanos de Vall d'Uixó, Moncófar y Alquerías del Niño Perdido. También recibía los lodos de la depuradora municipal de aguas residuales urbanas, hasta enero del año 2004 así como algunos residuos industriales (figuras 6.26), muy probablemente de curtidos y esmaltes cerámicos (Instituto de Medicina Legal, 2006). La entrada del vertedero estaba, relativamente, controlada por un trabajador pero no se descarta la entrada de cualquier tipo de residuo.

La Confederación Hidrográfica del Júcar tomó muestras del lixiviado en dos puntos diferentes del vertedero, detectándose mercurio en ambas (tabla 6.20). Sin embargo, la Universidad Jaume I (UJI, 1999) no encontró Hg en la muestra recogida en una zona encharcada, varios meses después, obteniéndose sin embargo un contenido elevado de cromo (tabla 6.21). En la muestra de lixiviado tomada en 2005 para el presente proyecto (muestra LX-1 del anexo IV) no se detectó la presencia de mercurio (solo se pudo analizar mercurio por problemas técnicos en los laboratorios del IGME). Sin embargo en las muestras de suelo (muestras 160205-1 y 160205-2) tomadas en el año 2005 en el fondo del vertedero y en el barranco de Garrut aguas abajo del vertedero, respectivamente (ver anexo III), se obtuvieron valores elevados en la muestra 160205-1 en Cr (806 ppm), Pb (273 ppm), Zn (203 ppm), y en la muestra 160205-2 en Cr (256 ppm), siempre por encima de los límites establecidos por la legislación holandesa en materia de suelos contaminados.

Tabla 6.20: Concentración Hg ($\mu\text{g/L}$) en el lixiviado del vertedero de Vall d'Uixó (CHJ-14/05/98).

	Hg-total
Muestra 1	9.8
Muestra 2	34.8

Tabla 6.21.: Concentración de metales pesados en mg/Kg del lixiviado de vertedero Vall d'Uixó (UJI-4/8/98).

Boro	Hg	Zn	Cd	Cr	Cr-VI	Pb
442.7	<0.2	12.37	<0.2	983.7	508	<16

El vertedero se encuentra situado sobre un barranco (barranco de Garrut) y aunque en los laterales se observan argilitas del Buntsandstein, unos metros arroyo abajo se observan calizas de Muschelkalk y areniscas de Buntsandstein, materiales fisurados por los que los lixiviados pueden percolar (UJI, 1999).

Coordenadas UTM	
X	734 517
Y	4 410 630



Foto 6.24. Camión descargando en el vertedero de R.S.U. de Vall d'Uixó.(V6), meses antes de su clausura



Figura 6.25. Detalle del lixiviado del vertedero de R.S.U de Vall d'Uixó, fluyendo aguas abajo hacia el barranco de Garrut. En el análisis realizado no se detectó la presencia de mercurio



(A)

(B)

Figura 6. 26. (A) Depósito de lodos de depuradora en el vertedero de R.S.U. de Vall d'Uixó. (B) Envases con residuos industriales.

B) Otros vertederos incontrolados

Aunque en el término municipal se han encontrado numerosos pequeños puntos de vertido incontrolado, la mayoría de ellos constituidos principalmente por escombros, destacan por su tamaño dos, ambos en el límite del municipio con el término de Nules, junto al Camí de la Ratlla, cada uno a un lado del Barranc del Randero o de la Rambleta (V7 y V8).

En el margen izquierdo se encuentra un vertedero de inertes domésticos e industriales (V7). Tiene dos celdas, en la más pequeña hay residuos domésticos, muebles, electrodomésticos, etc. En la otra celda se depositan lo que parece rechazos de las industrias cerámicas (azulejos rotos).

En el margen derecho, junto al pozo San Cristóbal, se sitúa un pequeño vertedero (V8) con residuos cerámicos (azulejos rotos).

Coordenadas UTM	
X	741 552
Y	4 412 330



Figura 6.27. Rechazos de la industria azulejera en Vall d'Uixó.(V8)

Coordenadas UTM	
X	741 800
Y	4 413 150



Figura 6.28. Vertedero residuos sólidos en Vall d'Uixó. (V7)

✓ *Residuos sólidos de Nules*

A) Vertedero municipal de residuos sólidos urbanos

La población de Nules deposita los residuos sólidos urbanos en un vertedero (V9) situado al suroeste de la población, entre la carretera N-340 y la comarcal CV-226 (figura 6.29).

Coordenadas UTM	
X	742 327
Y	4 414 173



Figura 6.29. Vertedero incontrolado de R.S.U de Nules (V9)

Se trata de un vertedero excavado sobre materiales detríticos muy permeables (ITGE-DPC, 1990). No existe ningún control en la entrada de modo que podrían depositarse residuos de cualquier tipo. Se trata por lo tanto de un vertedero incontrolado.

B) Antiguo vertedero municipal

Al igual que el actual se trataba de un vertedero incontrolado (V10). Se ubica en el sureste del término municipal, junto a la A-7 y, en la actualidad, se encuentra clausurado o tapado (figura 6.30).

Coordenadas UTM	
X	744 239
Y	4 412 208



Figura 6.30. Antiguo vertedero, clausurado de R.S.U. de Nules

C) Vertedero controlado de residuos industriales inertes

Se encuentra en el Camí Torre Motxa y pertenece a la empresa NR Noules Resevi, S.L.(V11).

Tiene tres celdas, una de ellas ya clausurada y en proceso de restauración de la superficie, una en uso y otra ya preparada para entrar en funcionamiento.

Según información de personal del vertedero, éste dispone de dos piezómetros de control (figura 6.34 a), uno aguas arriba y otro aguas

abajo. Dos veces al año el IPRONA toma muestra de los piezómetros y también analiza los gases que sale de los aliviaderos (figura 6.34 b).

La empresa también realiza controles sobre los lixiviados. Se toman las muestras de éstos desde tres arquetas por las cuales se encauzan los efluentes.

Asimismo, se realiza un control de las entradas de residuos y el registro de cada una de ellas.

Coordenadas UTM	
X	741 875
Y	4 413 917



Figura 6.31. Celda en uso y en construcción del Vertedero controlado de Inertes Industriales de Nules (V11)



Figura 6.32. Celda en uso en el vertedero controlado de Nules



*Figura 6.33. : Futura celda en el vertedero controlado de Nules.
Véase la colocación de geotextil*



(A)



(B)

Figura 6.34. (A) Control de aguas subterráneas. Piezómetro. (B) Salida de gases. Vertedero controlado de Nules.

✓ Residuos sólidos de Villavieja

Actualmente, los residuos sólidos urbanos de la población son recogidos por la empresa FOBESA y se evacúan fuera del término municipal en un vertedero propiedad de esta empresa.

El antiguo vertedero de la población se sitúa en la carretera a Nules (V12). En la visita de campo se observaron residuos recientes, y según la información facilitada por el ayuntamiento, algunos particulares siguen utilizándolo para deshacerse de escombros y residuos similares (figura 6.35)

Coordenadas UTM	
X	741 821
Y	4 415 512



Figura 6.35. Antiguo vertedero municipal de Villavieja. V12.

✓ Residuos sólidos de Burriana

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de Reciplasa situado en el término municipal de Onda.

El antiguo vertedero del municipal (V13) se encuentra cerca de la autopista A-7 y de la carretera CV-18, los residuos urbanos se depositaban en una antigua gravera, excavado sobre los materiales permeables (ITGE-DPC, 1990). Actualmente, se encuentra tapado.

Además de los residuos sólidos urbanos también se tiene constancia que al menos una industria cerámica de Onda vertía sus lodos en este vertedero.

Coordenadas UTM	
X	745 900
Y	4 417 750

✓ *Residuos sólidos de Alquerías del Niño Perdido*

Los residuos de este municipio se llevaban, hasta la clausura de éste, al vertedero municipal de Vall d'Uixó.

Al menos hasta el 1990, los vertidos de origen urbano se realizaban en un vertedero excavado en las inmediaciones de la autopista A-7 (VH-25), que fue antiguamente una gravera (ITGE-DPC, 1990). Por tanto, se trataba de un vertedero sin ningún tipo de protección en cuanto al control de la contaminación de las aguas subterráneas. Actualmente se encuentra clausurado (figura 6.36).

Coordenadas UTM	
X	746 011
Y	4 418 890



Figura 6.36. Antiguo vertedero municipal de Alquerías del Niño Perdido (VH25)

✓ *Residuos sólidos de Betxí*

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de RECIPLASA situado en el término municipal de Onda (V17).

Dentro de la misma población hay un pequeño depósito de residuos sólidos (restos de construcción), situado en el barranco que atraviesa el pueblo (V16), en las siguientes coordenadas:

Coordenadas UTM	
X	739 000
Y	4 423 700

Al oeste de la población se sitúa uno de los dos polígonos industriales y dentro del mismo se acumulan residuos inertes, aparentemente, de la industria cerámica (azulejos rotos, ver figura 6.37). La montaña de residuos se encuentra en el margen derecho del barranco anterior pero más alejado de la población (V15).

Coordenadas UTM	
X	738 250
Y	4 423 550



Figura 6.37. Deposito de restos cerámicos en Betxí (V15).

En el Camí Vinyas Piquer se ubica el antiguo vertedero (V14), tapado desde hace varios años y situado, también, en el barranco, aguas arriba del anterior punto (V15) y en el margen derecho (figura 6.38). Junto a él, al otro lado del camino, se han depositado residuos cerámicos, aparentemente inertes.

Coordenadas UTM	
X	737 751
Y	4 423 900



Figura 6.38. Antiguo vertedero de Betxí.

✓ *Residuos sólidos de Onda*

A) Planta de reciclado y compostaje y vertedero de rechazo de RECICLASA (V17).

La Planta de Reciclaje de Onda fue inaugurada el 14 de marzo de 1998, fecha en la que dio comienzo el periodo de pruebas y puesta en marcha de la instalación, finalizando dicho periodo el 31 de julio de 1998. A partir del 1 de agosto de 1998 comenzó un periodo de explotación provisional hasta la definitiva adjudicación del concurso de explotación de

instalaciones, adjudicación que se llevó a cabo el día 17 de mayo de 1999. Estas instalaciones forman parte de la sociedad “RECIPLASA, Reciclados de Residuos La Plana S.A.”, creada el 9 de junio de 1994 y constituida por diferentes ayuntamientos de la Plana con el objetivo de tratar de los residuos sólidos de los municipios de L’Alcora, Almassora, Benicassim, Betxí, Burriana, Castellón, Onda y Villarreal

En esta planta (figura 6.39), hasta la entrada en vigor del plan de la Zonas II, IV y V, se trataban de forma selectiva los residuos procedentes de la Plana de Transferencia de Almassora y de los municipios que vertían directamente en esta instalación (Betxí, L’Alcora y Onda).

El vertedero se sitúa en el norte del término municipal, en el paraje denominado Trencadella:

Coordenadas UTM	
X	735 386
Y	4 430 930



Figura 6.39. Vertedero de RECIPLASA en Onda (V17)

En el Plan Zonal y dentro del apartado 3.1, que se ocupa de las instalaciones del proyecto de gestión, se incluye una sección respecto a esta planta. En concreto se trata sobre la adecuación de la instalación de valorización de residuos urbanos, que deberá disponer de una línea para tratar la materia orgánica recogida selectivamente, separada de la línea de materia orgánica procedente de la recogida en masa, y donde tendrán cabida los residuos de poda de jardines y zonas verdes debidamente triturados. También se adecuará la zona de maduración y almacenamiento del compost mediante, al menos, construcción de una cubierta y adecuación de los drenajes. Así mismo, debe disponer de una línea de incineración de animales domésticos muertos”, así como “la ampliación de la instalación de eliminación para los rechazos de valorización para 20 años de vida útil o construcción de un nuevo vertedero en otro emplazamiento”.

B) Vertedero clausurado de Corral Blanc (V18)

Utilizado hasta que se inauguró la planta de Reciclasa, se encuentra en el paraje conocido como Corral Blanc (figura 6.40).

Además de los residuos sólidos urbanos se tiene constancia que al menos una industria cerámica vertía sus lodos en este vertedero (ITGE-Generalitat Valenciana, 1991).

Coordenadas UTM	
X	738 215
Y	4 429 930



Figura 6.40. Vertedero clausurado de Onda. Paraje Corral Blanc V18

C) Primer vertedero clausurado (V19)

Este antiguo vertedero municipal de RSU se explotó con anterioridad al vertedero de Corral Blanc. Recientemente se ha restaurado y se utiliza como pista de aerodelismo (figura 6.41).

Coordenadas UTM	
X	736 418
Y	4 430 726



Figura 6.41. Vertedero clausurado de Onda (V19) utilizado actualmente como pista de aeromodelismo

D) Vertido en los recintos industriales

Muchas de las fábricas situadas en el eje industrial Onda-Villarreal acumulan los rechazos y residuos de producción en sus propios recintos. Estos puntos quedan reflejados en el mapa 6.3 del anexo I y en la tabla 6.23 (puntos VH-2, 3, 4, 5, 6, 7, 21, 22, 30).

✓ *Residuos sólidos de Villarreal*

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de RECIPLASA situado en el término municipal de Onda (V17).

Antes de la entrada en funcionamiento de la planta de Onda los vertidos urbanos sólidos y también los vertidos de algunas industrias situadas dentro del termino municipal de Villarreal (V20), se depositaban en un vertedero totalmente incontrolado, que no ha sido tapado ni clausurado y, en la actualidad, se siguen descargando residuos cuyo origen y naturaleza se desconoce (figura 6.42).

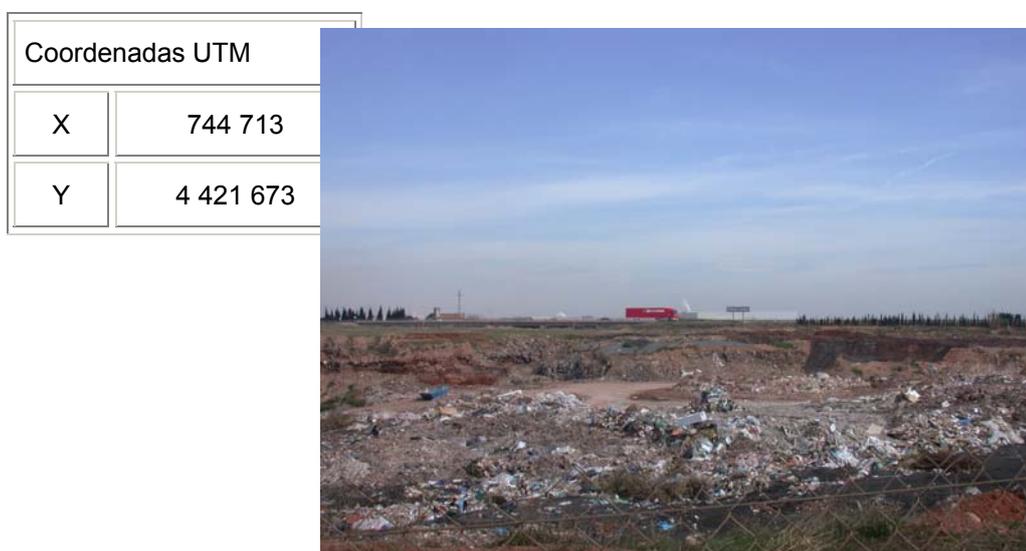


Figura 6.42. Antiguo vertedero de Villarreal (V20). Se siguen produciendo vertidos incontrolados

En el municipio se sitúa, además, el centro de transferencia para el sector de la cerámica de Villarreal, también autorizado para el tratamiento de lodos. En este centro se recogerían también los residuos Especiales de los sectores relacionados con los minerales no metálicos (CNAE 23 y 24), por sus características y por razones de proximidad.

El PIR de 1997 establece que “los residuos no valorizables se trataban (1997) en SECOLEN (Villarreal), que durante el año 1996 gestionó unas 16.000 Tm/año de residuos cerámicos. Los residuos recibían un tratamiento de Inertización y se enviaban al nuevo vertedero de Inertizados ubicado en la zona. De las 17.400 tm/año una vez sometidos al tratamiento quedaban 4.000 tm/año” y continúa diciendo que “en valorización mediante tratamientos específicos se incluyeron 18.298 tm/año de lodos procedentes del sector cerámico a las cuales habría que incrementarles las 25.275 tm/año procedentes de suspensiones acuosas tratadas in situ, con lo cual el resultado sería 43.573 tm/año que se valorizarían. Sin embargo se esperaba por experiencia en otros países que no se valorizaría todo sino un 70% (30.501 tm/año) por lo cual un 30% iría a parar al gestor de lodos cerámicos SECOLEN (17.430 tm/año). Una vez efectuado un tratamiento en SECOLEN estos lodos se convertirían en unas 4.000 tm/año que irían a parar a vertedero de inertes, en el caso de que se comprobara que los lodos se han inertizado o al vertedero de Especiales”.

✓ *Residuos sólidos de Almassora*

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de RECIPLASA situado en el término municipal de Onda.

Dentro del término, se encuentra la Planta de Transferencia de Residuos Sólido Urbanos de RECIPLASA, situada junto al antiguo vertedero municipal, en el Camí Pla de Museros. Este vertedero (V21) situado cerca de la Rambla de la Viuda, en su margen izquierdo, era el único que se podía calificar de “controlado” en La Plana de Castellón (ITGE-DPC, 1990). Sin embargo se encontraba situado sobre materiales

permeables y la eliminación de los residuos no se realizaba en condiciones de seguridad para el medio ambiente (ITGE-DPC, 1990).

Coordenadas UTM	
X	747 001
Y	4 428 551



Figura 6.43. Antiguo vertedero municipal de Almassora V21

A esta planta llegaban los residuos sólidos urbanos generados por Almassora, así como los residuos de algunas industrias e, igualmente, se depositaban los residuos sólidos urbanos y parte de los industriales generados por el municipio de Castellón.

También se vertieron en sus instalaciones parte de los residuos, procedentes del refinado de aluminio, que la empresa INTAL desperdigó por los municipios de Almassora, Chiches y Villarreal en 1996, y que posteriormente fueron retirados por la propia empresa.

✓ *Residuos sólidos de Castellón*

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de RECIPLASA situado en el término municipal de Onda (V17).

Con anterioridad, tanto los residuos sólidos urbanos como parte de los industriales, se depositaban en la planta de tratamiento de Almassora (V21).

✓ *Residuos sólidos de Benicassim*

Los residuos sólidos urbanos se depositan en el vertedero de RECIPLASA situado en el término municipal de Onda (V17).

Con anterioridad, los residuos sólidos urbanos generados por el municipio, eran depositados, sin ningún tipo de tratamiento previo, en el antiguo vertedero municipal (V22), excavado en materiales detríticos-arenosos y arcillosos (ITGE-DPC, 1990).

✓ *Residuos sólidos de Alcora*

En la actualidad, los residuos sólidos urbanos se tratan en la Planta de Transferencia de Almassora y, finalmente, se dirigen a la planta de RECIPLASA en Onda.

Por otra parte, en el municipio se ubica el Deposito Controlado de Mas Vell (VH8), cuya titularidad pertenece a SECOLEN, S.A. Gestión Integral de Residuos. En este vertedero se depositan residuos no peligrosos procedentes fundamentalmente de la industria cerámica y rechazos de plantas de triaje. Los residuos no peligrosos se sitúan en dos celdas, una en la que se somete a los residuos a fermentación y otra, en la cual el proceso de alternación biológica es menor y se depositan los residuos inertizados procedentes de la planta de Villarreal. También llegan a la planta residuos urbanos que se someten a compostaje.

Los lixiviados se encauzan a una balsa situada en la misma planta, donde se les realiza un tratamiento previo y, posteriormente, se llevan a diferentes plantas depuradoras: la mancomunada de Villarreal, la de Almassora o la de Pinedo, también se dirigen a otros vertederos y se usan en el riego de propio vertedero de SECOLEN. En cuanto a los lodos procedentes de la balsa de lixiviación se vierten en el propio vertedero.

En el PIR de 1997 se nombra esta planta como “una instalación para la Inertización, con tratamiento de inertización-estabilización, que dispone asimismo de un depósito para residuos Inertizados con capacidad para 1.000.000 m³ brutos, de modo que parte de los residuos, que anteriormente se depositaban en el Vertedero de seguridad VER (Real de Montroy) podían tratarse en Castellón”.

Coordenadas UTM	
X	736 818
Y	4 435 903

SECOLEN construyó el nuevo depósito sobre las antiguas balsas de vertido de lodos cerámicos de Mas Vell. Antes, según testimonio del personal de la planta, se aislaron las antiguas balsas y se intentaron recuperar todos los residuos históricos. El paraje de Mas Vell ha constituido un importante punto de vertido, en 1991 las dos grandes empresas de transporte de lodos cerámicos de la región utilizaban esta zona para evacuar los residuos procedentes de las conducciones y balsas de decantación (ITGE, 1990; ITGE, 1991).

Este área constituía un importante núcleo de explotación de arcillas, con un diámetro aproximado de 1 km. Las balsas de vertido se localizaron en un área donde la explotación de arcillas se encontraba inactiva. Se distinguieron dos tipos de emplazamientos. El primero de ellos y aparentemente el más favorable, correspondía a un escalonamiento de balsas dentro de una gran depresión cerrada por una presa de tierra (probablemente una escombrera de residuos cerámicos), la seguridad de este emplazamiento se consideró satisfactoria (ITGE, 1990; ITGE, 1991).

El segundo tipo de emplazamiento correspondía a un conjunto de balsas construidas de forma escalonada sobre una zona elevada del terreno y de dimensiones que alcanzaban los 20x50 m, limitadas por taludes de tierra del orden de 0,5-1 m de altura. Estos taludes resultaban muy inestables y desmoronaban con la lluvia además, algunas balsas en su límite de capacidad, sufrían roturas y desbordamientos (ITGE, 1990). Las fugas que pudieron producirse tendrían como destino final el Barranco de Mas Vell y, en último término, el Embalse de Sihar.

6.4.2.3 Tabla resumen con los vertidos de residuos sólidos

En la tabla 6.22 se han incluido el conjunto de los vertidos de residuos sólidos producto del inventario realizado en este proyecto (fecha de finalización diciembre 2004) mientras que en la tabla 6.23 se han resumido los vertidos procedentes del inventario realizado por el IGME en el proyecto “Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano. Situación actual, tendencias y medidas correctoras” (1991) y que corresponden en su totalidad a lodos cerámicos.

Tabla 6.22. Vertidos actuales de residuos sólidos en los municipios de la Plana de Castellón. El código del punto corresponde con el mapa 6.3 del anexo I

Municipio	Código Mapa 6.3. Anexo I	Coordenadas UTM		Tipo de vertedero	Tipo de residuos
		X	Y		
Almenara	V1	740307	4404476	Vertedero municipal incontrolado de R.S.U.	R.S.U. pero no está controlado y puede evacuarse cualquier tipo de residuo.
Almenara	V2	740554	4404380	Vertedero municipal clausurado.	Pudo recibir todo tipo de residuos.
La Llosa	V3	738060	4406450	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	No se ha clausurado. Pudo recibir todo tipo de residuos.
Chilches	V4	741177	4408736	Vertedero municipal incontrolado de R.S.U.	R.S.U. pero no está controlado y puede evacuarse cualquier tipo de residuo.
Moncófar	V5	740554	4404380	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	Tapado.
Vall d'Uixó	V6	734517	4410630	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	Cerrado desde enero 2005.

Municipio	Código Mapa 6.3. Anexo I	Coordenadas UTM		Tipo de vertedero	Tipo de residuos
		X	Y		
Vall d'Uixó	V7	741552	4412330	Vertido incontrolado	Enseres domésticos y rechazo industria cerámica (azulejos rotos), acumulados en dos grandes celdas excavadas.
Vall d'Uixó	V8	741800	4413150	Vertido incontrolado	Residuos industriales (azulejos rotos).
Nules	V9	742327	4414173	Vertedero municipal incontrolado de R.S.U.	Pueden verse cualquier tipo de residuos, no hay ningún tipo de control.
Nules	V10	744239	4412208	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	Tapado.
Nules	V11	741875	4413917	Vertedero Controlado de Residuos Industriales Inertes	
Villavieja	V12	741821	4415512	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	
Burriana	V13	745900	4417750	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	Tapado.
Bechí	V14	737751	4423900	Antiguo vertedero municipal de R.S.U.	Tapado. Junto a él se acumulan restos de la industria cerámica, aparentemente inertes.
Bechí	V15	738250	4423550	Deposito restos cerámicos en recinto industrial.	Aparentemente inertes.
Bechí	V16	739000	4423700	Pequeño deposito de restos de construcción.	Aparentemente inertes.
Onda	V17	735386	4430930	Vertedero controlado de Reciplasa	Reciclasa S.A, Reciclados de Residuos La Plana, S.A., trata los residuos de los municipios de L'Alcora, Almassora, Benicassim, Betxí, Burriana, Castelló, Onda y Vila-real. Se inauguró el 14 de marzo de 1998. Según una noticia recogida en el Periódico Mediterráneo del 8 de enero del 2004 se recogen vertidos procedentes de algunas empresas.
Onda	V18	738215	4429930	Vertedero municipal clausurado de Corral Blanc	Residuos sólidos urbanos.
Onda	V19	736418	4430726	Vertedero municipal clausurado	Residuos sólidos urbanos.

Municipio	Código Mapa 6.3. Anexo I	Coordenadas UTM		Tipo de vertedero	Tipo de residuos
		X	Y		
Villarreal	V20	744713	4421673	Vertedero incontrolado	Antiguo vertedero municipal. Se sigue utilizando en la actualidad, se puede verter todo tipo de residuos.
Almassora	V21	747000	4428550	Antiguo vertedero municipal	R.S.U. e industriales de Almassora y Castellón. La industria Intal realizó vertidos ilegales, fueron retirados posteriormente.
Benicassim	V22	763250	4440150	Antiguo vertedero municipal	Residuos sólidos urbanos.
Alcora	V23	736818	4435903	Vertedero Secolen en Mas Vell	R.S.U. e Industriales.
Alcora	V24	736717	4435839	Balsas vertido en Mas Vell	En el mismo emplazamiento que luego se construiría el vertedero Secolen. Terreno propiedad de dos empresas de transporte de lodos cerámicos. Se trataba de dos emplazamientos diferentes, ambos formados por balsas escalonadas.
Alcora	V25	736450	4434850	Vertido incontrolado en Mas Vell	Lodos grises secos.

Tabla 6.23. Vertidos históricos de residuos sólidos y lodos procedentes de la industria cerámica en los municipios de la Plana de Castellón

Municipio	Código Mapa 6.3. Anexo I	Coordenadas UTM		Destino lodos
		X	Y	
Bechí	VH1	739600	4424200	Como material de relleno junto con el escombros
Onda	VH2	734750	4427850	Acumulación en fábrica: balsa
Onda	VH3	735500	4428400	Acumulación en fábrica: balsa
Onda	VH4	735900	4428900	Acumulación en fábrica: balsa
Onda	VH5	736200	4429150	Acumulación en fábrica: balsa
Onda	VH6	735700	4428400	Se mezclan con residuos sólidos y se usan como relleno

Municipio	Código Mapa 6.3. Anexo I	Coordenadas UTM		Destino lodos
		X	Y	
Onda	VH7	741200	4426500	Acumulación en fábrica: excavación
Villarreal	VH8	736717	4435839	Vertedero de Mas Vell
Villarreal	VH9	748450	4426500	Recinto fábrica: 3 balsas de vertido
Villarreal	VH10	747150	4418200	Balsas revestidas que se evacúan periódicamente por empresas de transporte
Villarreal	VH11	746000	4425700	Balsas revestidas que se evacúan periódicamente por empresas de transporte
Alcora	VH12	739900	4438350	Acumulación en fábrica y vertido posterior en lugar desconocido
Alcora	VH13	741600	4437500	Escombreras, previo secado
Alcora	VH14	739200	4439400	Vertidos en la propia fábrica
Alcora	VH15	741700	4437300	Utilizados como material de relleno
Alcora	VH16	737750	4440000	Balsa (limpian cada 5 años)
Alcora	VH17	739750	4439000	Balsas de decantación (no se han vaciado todavía)
Alcora	VH18	741300	4437300	Acumulación en fábrica: balsa
Alcora	VH19	736750	4439700	Se acumula, lo que no se reutiliza, en la fábrica
Ribesalbes	VH20	732700	4433450	Acumulación en fábricas en balsas de infiltración
Onda	VH21	735700	4427000	Excavación. Restos rotos dentro del recinto de fábrica
Onda	VH22	736000	4429250	Excavación. Eliminado o tapado
Bechí	VH23	741500	4422400	Excavación
Alcora	VH24	745000	4423800	Excavación
Alquerías del Niño perdido	VH25	745200	4420350	Excavación
Alquerías del Niño perdido	VH26	746100	4418950	Excavación
Burriana	VH27	746150	4417300	Excavación
Moncófar	VH28	743100	4410600	Excavación. Eliminado o tapado
Bechí	VH29	741900	4422200	Excavación
Onda (apeadero de Bechí)	VH30	740500	4426300	Excavación. Residuos sólidos y lodos

6.4.3. Actividades industriales

La actividad industrial en la Plana de Castellón ha sido y sigue siendo muy importante. Destaca sobre todo la industria cerámica ubicada fundamentalmente en el eje Onda-Villarreal pero también en Almassora, Castellón y Nules (mapa 6.4 anexo I). Así mismo, se encuentran importantes centros cerámicos y en municipios limítrofes con la Plana, concretamente en el triángulo formado por Ribesalbes, Alcora y San Juan de Moró.

En cuanto a la parte sur de la zona destaca la actividad de la industria del curtido, centrada en el municipio de Vall d'Uixó, con importantes fabricas de este sector como Curtidos Mare Nostrum (antigua Segarra) y Nules, sobretodo con Curtidos Nules. Los análisis de los efluentes de las depuradoras de ambas empresas (que se evacúan en los dos casos en el río Belcaire), y que realizó en 2002 el Instituto de Medicina Legal, mostraron la presencia de mercurio.

También se detectó mercurio en un depósito de colas de la fábrica Cartonajes Europa ubicada en el municipio de Moncófar, en los análisis realizados por el Instituto Anatómico Forense de Valencia, aunque no se detectó en las aguas residuales de la depuradora ni en los depósitos de tinta. Hasta la fecha se desconoce el uso de este metal en la elaboración de colas industriales, por lo que es difícil discernir si el origen del mercurio son las colas o bien está presente en el propio agua utilizada en el proceso.

Otra actividad industrial que puede aumentar los niveles de mercurio en el medio son las centrales eléctricas que utilizan combustibles fósiles. En la zona existen grupos de generación de energía

que utilizan como combustible el fuel aunque habitualmente se encuentran parados. Sin embargo, entran en funcionamiento cuando la demanda de energía aumenta o cuando las centrales nucleares de Cofrentes y Valdellós no están al 100 %. Estos grupos se encuentran en dos centrales térmicas propiedad de Iberdrola en el polígono industrial El Serrallo en Castellón, que funciona con grupos de fuel y grupos de ciclo combinado. La planta del grupo 1 se inauguró en 1972 y la del grupo 2 en 1973.

En octubre de 2005, ambas centrales solicitaron acogerse al plan nacional de cierre de este tipo de instalaciones y cuyo objetivo es cumplir el convenio de Kyoto (cuya fecha tope de aplicación se sitúa en 2016), dentro de una modalidad de cierre que les permitiera seguir funcionando durante no más de 20.000 horas desde el 1 de enero 2008 hasta el 31 de diciembre de 2015. A partir de esta fecha ambas instalaciones dejarán de funcionar, aunque la central del grupo 1 lleva en funcionamiento mínimo (casi nulo) desde el 2001. Sin embargo, la planta Castelló 2 es una de las más contaminantes, de entre las 23 centrales de este tipo que existen en España, y en 2004 produjo 846 toneladas de óxido de nitrógeno y 2.164 toneladas de dióxido de azufre.

Aunque son empresas de menor tamaño, hay un total de 12 empresas (1 en Burriana, 4 en Castellón, 3 en Nules, 1 en Onda y 1 en Vall d'Uixó) en el sector de la industria química en la Plana de Castellón. También algunas en el sector de la producción de fitosanitarios (la más importante en Artana) y de pinturas y tintes (Betxí, Vall d'Uixó)

Finalmente, se han considerado las empresas que se dedican a la recogida, transporte y almacenamiento, valoración y/o eliminación de residuos (tablas 6.25, 6.26, 6.27, 6.28 y 6.29) y se encuentran inscritos en

el Registro General de Gestores Autorizados de Residuos de la Comunidad Valenciana (Direcció General de Qualitat ambiental de la Conselleria de Territori i Habitatge).

Estas instalaciones y el resto de empresas y fábricas que se localizan en la Plana de Castellón se muestran en el mapa 6.4 del anexo I.

Tabla 6.25: Empresas que realizan operaciones de recogida, transporte y almacenamiento temporal de residuos peligrosos (D15/R13) (mayo de 2004).

Empresa	Municipio	Residuos
CARDA-FORTUÑO, S.L.	Villarreal	Escorias de primera y segunda fusión, polvo cerámico y residuos que contienen metales pesados.
DERIPLOM, S.A.	Castellón	Filtros aceite, baterías de plomo.
ECOCAT, S.L.	Villarreal	Residuos agroquímicos, productos fitosanitarios, conservantes de madera, residuos de desengrasado, colorantes y pigmentos, disolventes, residuos que contienen mercurio, residuos que contienen arsénico, residuos de electrólisis que contienen amianto, residuos de pintura y barnices, lodos de la hidrometalurgia del zinc (incluidos jarosita y goetita, lodos metálicos, aceites hidráulicos, fuel-oil y gasóleo, gasolina, clorofluorcarburos, baterías de plomo, pilas que contienen mercurio, tubos fluorescentes y otros residuos que contienen mercurio.
FUNDACIÓN TOTS UNITS	Villarreal	Pilas botón y no botón.
INGES, S.A.	Onda	Aceites vegetales, baterías y pilas eléctricas, biocidas y productos fitosanitarios, catalizadores usados, conservantes de la madera, líquidos o lodos que contienen metales, partículas o polvos metálicos, residuos de tratamiento de descontaminación, resinas, látex, plastificantes, colas, sustancias de fotografía, tintes, colorantes, pinturas, lacas, barnices.
RECICLAJES CONESA, S.L.	Almassora	Aceites, envases contaminados, filtros de aceite, zapatas de freno con amianto, líquidos de freno, baterías de plomo.

Empresa	Municipio	Residuos
RETRA.-OIL, S.L.	Castellón	Disolventes, residuos de pinturas y barnices, residuos de tintas, residuos de adhesivos o sellantes, envases contaminados, zapatas de freno con amianto, líquidos de freno, baterías de plomo, acumuladores, pilas con mercurio, tubos fluorescentes.
REVIMA, S.L.	Onda	Residuos de envases de papel y cartón.
REYVAL AMBIENT, S.L.	L'Alcora	Biocidas y productos fitosanitarios, catalizadores, escorias y cenizas, lodos con metales, productos farmacéuticos, medicamentos, recipientes contaminados, sustancias utilizadas en fotografía.
SERVEI DE PROTECCIÓ MEDIAMBIENTAL, S.A.	Castellón	Pilas botón y no botón, tubos fluorescentes.
SUCESORES DE JUAN AGUILAR, S.L.	Castellón	Baterías de plomo
TINTORERÍA LES TORRES, C.R.	Almassora	Sacos de plástico y papel que han contenido productos cerámicos.

Tabla 6.26. Empresas que realizan operaciones de valorización y/o eliminación de residuos peligrosos (mayo 2004).

Empresa	Municipio	Actividad	Residuos
AZULIBER, S.L.	L'Alcora	Gestión	Lodos cerámicos
ECOBAG	Villarreal	Recogida, transporte, almacenamiento y tratamiento (R3)	Alquitranes, ácidos, bases, residuos con metales pesados, carbón activo procedente de la producción de cloro, soluciones de revelado, escorias y cenizas, resinas intercambiadoras.
JOSÉ LUIS BARDIZA FERRER, S.L.	Castellón	Recogida, transporte, almacenamiento y tratamiento (R3)	Envases vacíos que han contenido productos cerámicos.
REVIMA, S.L.	Onda	Recogida, transporte y valorización (R3)	Envases de propileno contaminados con productos cerámicos, residuos de envases de plástico.
REYVAL AMBIENT, S.L.	L'Alcora	Reciclado de materias inorgánicas, valorización (R5)	Líquidos y lodos que contengan metales, lodos de depuración, partículas o polvos metálicos.

Empresa	Municipio	Actividad	Residuos
TIERRA ATOMIZADA, S.A.	L'Alcora	Valorización (R5)	Lodos cerámicos
TINTOTERIA LES TORRES, C.B.	Almassora	Tratamiento (R3 y R7)	Envases de plásticos rígidos, sacas grandes o <i>big-bag</i> que han contenido productos cerámicos.

Tabla 6.27. Empresas que gestionan residuos no peligrosos (enero 2005).

Empresa	Municipio	Residuos
CANtera LA TORRETA, S.A.	Castellón	Vertedero de residuos inertes de Clase A
CESPA GESTIÓN DE RESIDUOS, S.A.	Mas Vell - l'Alcora	Vertedero de residuos no peligrosos Clase B1b, B3 (Eliminación D5)
DIP. PROV. CASTELLÓN	Tales	Vertedero de residuos no peligrosos, residuos urbanos (B3) (Eliminación D5)
ECOCAT, S.L.	Pol. Ind. Artana-Villarreal	Planta de tratamiento físico-químico e inertización (Eliminación D9)
FOBESA	Cap de Terme-Burriana	Vertedero de residuos inertes Clase A (Eliminación D5)
MOVIMIENTO DE TIERRAS OLUCHA HERMANOS, S.L.	Corral Blanc- Onda	Vertedero de residuos inertes Clase A (Eliminación D5)
RECIPLASA, S.A.	Onda	Vertedero de residuos no peligrosos Clase B3 (Eliminación D5)
REYVAL AMBIENT, S.L.	Regatell Sec- l'Alcora	Vertedero de residuos inertes Clase A (Eliminación D5)
VENTURA T.E.O.P., S.L.	Rambleta- La Vall d'Uixó	Vertedero de residuos inertes Clase A (Eliminación D1)
VERTIDOS MORRERO, S.L.	Villarreal	Vertedero de residuos inertes Clase A (Eliminación D1)

Tabla 6.28. Empresa que realiza las operaciones de recogida, transporte, almacenamiento, valorización y/o eliminación de residuos sanitarios (mayo 2004).

Empresa	Municipio
ECOCAT, S.L.	Villarreal

Tabla 6.29: Centros autorizados de tratamiento de vehículos al final de su vida útil (febrero, 2005)

Empresa	Municipio
AUTO DES, S.L.	Burriana
DESGUACES HERMANOS VILLAMÓN, S.A.	Castellón de la Plana

6.4.4 Indicios mineros

La existencia de labores de investigación minera en la Sierra de Espadán, se conoce desde mediados del siglo XVIII (IGME, 1973). Sin embargo no se constata la presencia en la zona de una industria extractiva de relevancia, excepto casos muy concretos, como el de la mina de mercurio San Francisco, en el término municipal de Chóvar, donde existieron 500 m de galerías y 200 m de pozos, además de un socavón de grandes dimensiones.

Con el fin de considerar un posible aporte natural o geogénico del mercurio existente en las aguas subterráneas del acuífero de la Plana de Castellón, se ha realizado una revisión de los indicios mineros en los materiales circundantes a la Plana de Castellón. Para ello se ha consultado en primer lugar el mapa metalogenético de España a escala 1:200.000 del IGME (hojas 56 Valencia y 48 Vinaroz). Como resultado de esta primera consulta se encontraron una serie de indicios en los materiales mesozoicos que constituyen los acuíferos de borde. Los datos obtenidos se sintetizan en la tabla 6.30 y los indicios más próximos al acuífero de la Plana se muestran en el mapa 6.5 del Anexo I.

Se pueden distinguir dos tipos composicionales de mineralizaciones:

- Indicios constituidos por paragénesis de los elementos (Co-Hg-Cu). En todos los casos los materiales encajantes son de edad triásica, tanto en las facies Muschelkalk como en el Buntsandstein. Estas mineralizaciones se circunscriben a la Sierra de Espadán.

-Indicios constituidos por paragénesis de los elementos (Pb-Zn). El encajante son materiales carbonatados jurásicos y cretácicos, así como los materiales paleozoicos del Desierto de las Palmas.

Tabla 6.30. Relación de indicios mineros en el entorno de la zona de estudio

Coordenada X	Coordenada Y	Sustancia	Termino municipal
719500	4430350	Hg	Torralba del Pinar
722850	4429850	Hg	Torralba del Pinar
723800	4419700	Hg	Algimia de Almonacid
732400	4416200	Hg	Chóvar, Alfondeguilla
730100	4416150	Hg -Co -(Cu)	Chóvar
730250	4425350	Hg-Co-(Cu)	Chóvar
731900	4415050	Hg-Co- (Cu)	Chóvar, Alfondeguilla
732600	4419800	Hg-Co-Cu	Artana
725250	4412500	Hg-Co-Cu	Azuébar
718300	4426600	Cu	Parial
719850	4423450	Cu	Algimia de Almonacid
721150	4421750	Cu	Algimia de Almonacid
246350	4441700	Cu	Villafames
718800	4456000	Pb	Villahermosa del Río
748600	4440700	Pb	Villafames
754050	4439300	Pb	Borriol
255250	4447800	Pb	Oropesa
712500	4457750	Pb, Zn	Puertomingalvo
721600	4447400	Pb, Zn	Zucaina
722450	4448350	Pb, Zn	Castillo de Villamalefa
726150	4444000	Pb, Zn	Castillo de Villamalefa
734950	4450550	Pb, Zn	Lucena del Cid
749150	4436550	Pb, Zn	Borriol
750600	4435250	Pb, Zn	Borriol
751900	4439100	Pb, Zn	Borriol
726650	4443400	Zn, Pb	Lucena del Cid
730400	4441750	Zn, Pb	Lucena del Cid
726650	4445000	Zn	Lucena del Cid
730700	4417000	Co-Hg-Cu	Eslida-Chovar
732000	4420600	Co-Hg-Cu	Artana, Eslida
738850	4412100	Co-Hg-Cu	Vall d'Uixó

La existencia de abundantes indicios de mercurio en el entorno inmediato a la Plana de Castellón llevó a considerar con mayor consistencia la posibilidad del origen geogénico. Por ello se procedió a la búsqueda de información minera centrada en las mineralizaciones de mercurio, de la Sierra de Espadán, que constituye el borde de la mitad meridional de la Plana de Castellón, y como se indicó en el capítulo 4, es el área fuente de los sedimentos continentales pliocuaternarios que rellenaron la mitad meridional de la Plana, precisamente donde se ha detectado la existencia de mercurio en las aguas subterráneas.

Los documentos de referencia encontrados son los siguientes:

- IGME, (1973). Fase previa de estimación de posibilidades mineras en la zona de la Sierra del Espadán.
- (IGME, 1987). Inventario nacional de balsas y escombreras. Castellón.
- Jordi Tritlla Cambra, (1994). Geología y metalogenia de las mineralizaciones de Ba-Hg de la Sierra de Espadán (Provincia de Castellón). Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Resumen publicado en: Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 17 (1994), pp. 245-246.
- Tritlla, J., y Solé, J., (1999). A newly dated Cretaceous hydrothermal event in the Iberian Ranges (Easter Spain) and its significance within the Mesozoic thermal history in the Iberian Peninsula. Ore Geology Reviews 15. 243-259. Elsevier.

La caracterización regional y de detalle de estas mineralizaciones procede de J. Tritlla (1994) y Tritlla y Sole (1999). De acuerdo con estos autores, las mineralizaciones de Hg-Ba son de tipo filoniano hidrotermal, encajados en tres niveles litológicos: (1) areniscas de la unidad “Areniscas del Cañizar” (facies Buntsandstein), con mineralizaciones filonianas de baritina y cinabrio; (2) areniscas micáceas de la unidad “Limos y Arenisca de Eslida (facies Buntsandstein), con filones de baritina sin cinabrio; (3) niveles basales de la unidad “Dolomías de Landete” (facies Muschelkalk), con mineralizaciones de cinabrio. En los dos primeros casos las mineralizaciones se emplazan a favor de fallas de dirección NE-SO, mientras que en el tercer caso estas fallas están relacionadas con un episodio de fracturación hidráulica que afecta a la base del Muschelkalk. En todos los casos la mena principal de Hg es cinabrio pulverulento, como producto de alteración de schwartzita preexistente (sulfosal de Cu y Sb con Hg, también conocida como tetraedrita mercurífera.

Estos mismos autores proponen un modelo genético global para el conjunto de las mineralizaciones de Hg-Ba de la Sierra de Espadán, basado en el estudio de inclusiones fluidas, microscopía, isótopos estables de C, S y O e isótopos radiogénicos de Sr y modelización de precipitación de fases minerales en los filones. Según este modelo, las mineralizaciones tienen un origen profundo de los metales, movilizados mediante aguas infiltradas de probable origen meteórico calentadas como consecuencia de un alto gradiente geotérmico y que ascendieron por fallas lístricas enraizadas en el basamento, mezclándose con una solución de origen superficial rica en sulfato. Esta etapa de movilización de fluidos estaría relacionada

con etapas distensivas asociadas a la evolución de la cuenca sedimentaria mesozoica, y con el evento térmico que provocó la actividad finitriásica o jurásica.

En otros puntos de la cuenca mediterránea aparecen mineralizaciones de mercurio en materiales triásicos. Tal es el caso de las mineralizaciones de las Alpujarras (Granada), en los materiales carbonatados del manto de Cástaras (trías en facies alpinas), o las mineralizaciones de la Toscana en Italia.

Destaca por su especial interés el trabajo del IGME de 1973 sobre la estimación de posibilidades mineras en la zona de la Sierra del Espadán, ya que en el mismo se realizó una campaña geoquímica de investigación en sedimentos de arroyo, con la toma de 773 muestras de 250 gramos cada una. El límite de detección del mercurio, aplicando una técnica analítica de colorimetría, fue de 4 ppm. En base a este valor y a la naturaleza litológica del material muestreado se establecieron los siguientes valores de Clarke (fondo geoquímico de referencia) y anomalías para el mercurio:

Naturaleza litológica	Clarke (ppm)	Anomalía 1^{er} orden (ppm)	Anomalía 2^o orden (ppm)
Detrítica	4	4-7	7
Carbonatada	4	4-8	8
Suelos Cuaternarios	4	4	-

Evidentemente el límite de detección de 4 ppm, condiciona el valor del Clarke, siendo excesivamente alto, ya que el contenido en mercurio suele ser más bajo en casi todas las litologías, aunque se dio por válido ya que se trataba de un proyecto de investigación minera, y lo que se buscaban eran anomalías muy altas. Estos valores anómalos se encontraron principalmente a lo largo de la rambla de Azuébar, al sur de dicha localidad, y en el río Veo (hasta 16 ppm), aunque también se detectó una anomalía 6-10 ppm de Hg, inmediatamente al oeste de Vall d'Uixó, en los sedimentos del río San José (mapa 6.5 anexo I).

Comparando estos valores con los de la legislación holandesa en materia de suelos contaminados, (*Ministry of Housing, Spatial Planing and Environment of Netherlands, 1994*) que establece 0,5 ppm de Hg como valor de referencia para considerar que un suelo está claramente contaminado, y 10 ppm de Hg como límite para abordar trabajos de recuperación del suelo, se observa que tanto el valor de Clarke (4 ppm), como los obtenidos en las anomalías (, son muy superiores a los valores manejados en problemas de contaminación.

El principal dato que se obtiene de este trabajo de investigación minera es que en los sedimentos de arroyo procedentes de la erosión y transporte de los materiales triásicos de la sierra de Espadán, existen valores muy elevados en mercurio, y que la magnitud de los valores considerados como anómalos para fines mineros, excede entre 10 y 30 veces las concentraciones encontradas en los sedimentos la Plana de Castellón, posiblemente debido al efecto del transporte y mezcla de sedimentos. Por lo tanto existe un mercurio de fondo elevado en los materiales de la sierra de

Espadán, en forma de sulfuro de mercurio, que muy probablemente ha viajado junto con el resto de los materiales erosionados, para constituir el relleno pliocuaternario continental de la Plana de Castellón. Por este motivo se considera la componente geogénica como una de la más importante fuente de aporte de mercurio a la Plana de Castellón, y por ende a las aguas subterráneas. Como se verá en el apartado de resultados analíticos, y en concreto en los ensayos realizados en el pozo de la Unión Agrícola, parece existir relación entre el mercurio y las fases coloidales existentes en el agua subterránea.

7. LOS METALES PESADOS EN EL MEDIO

7.1. Introducción

El término “metal pesado” ha sido usado ampliamente en las últimas dos décadas y a menudo engloba un grupo de metales y semimetales (metaloides) que se asocian con determinados efectos de contaminación ambiental, toxicidad y ecotoxicidad. Sin embargo, no existe una definición única y oficial, y en muchos casos el término engloba tanto al elemento metálico en su forma elemental como a todas las especies en las que puede existir, a pesar de que sus propiedades físico-químicas, biológicas y toxicológicas son muy diferentes.

Los metales se definen químicamente como “elementos que conducen la electricidad, tienen brillo, son dúctiles y maleables, forman cationes y sus hidróxidos son básicos” (Duffus, 2002). Con esta definición, la mayoría de los elementos pueden ser descritos como metales, y por lo tanto, es necesario subdividir los metales en diferentes clases.

La primera definición de metal pesado se basó en la densidad de la forma elemental y se clasificaron como metales pesados los metales con densidades mayores de 7 g/cm^3 . Posteriormente este límite ha variado de una definición a otra.

Debido a que la densidad no tiene una relación fundamental con la reactividad de los metales, se formularon otras definiciones en término del peso atómico. Sin embargo este criterio tampoco ha resultado claro, e igualmente existen diferentes definiciones que utilizan diversos límites.

Otro grupo de definiciones se basan en el número atómico. En este caso se consideran metales pesados aquellos con número atómico superior a 20.

En la tabla 7.1 se sintetizan algunas de las definiciones encontradas en la bibliografía sobre el término “metal pesado”.

Los elementos que suelen citarse como "metales pesados" se cuentan principalmente los referidos en la tabla 7.2, en orden alfabético. Se trata de metales, semimetales e, incluso, un no metal.

Aunque los metales pesados tienen ciertas propiedades en común, se trata de elementos diferentes, cada uno con sus propias características físico-químicas, biológicas y toxicológicas así como con diferente interacción con el medio ambiente. Además, cada metal pesado puede existir como parte de un amplio abanico de compuestos con propiedades igualmente diversas.

Tabla 7.1. Definiciones de “metal pesado” (Duffus, 2002)

Propiedad considerada	Definición
Densidad	Se pueden distinguir dos grupos: metales ligeros, con densidades por debajo de 4 g/cm ³ y metales pesados con densidades por encima de 7.
	Metales con una densidad mayor que 4 g/cm ³ .
	Metales con una densidad mayor que 4,5 g/cm ³ .
	Metales con una densidad mayor que 5 g/cm ³ .
	Metales con una densidad mayor que 6 g/cm ³ .
Peso atómico	Metales con una densidad de 3,5 a 5 g/cm ³ .
	Metales con un elevado peso atómico.
	Metales con un peso atómico mayor que el del Na (23).
	Metales con un peso atómico mayor que el del Na (23), que forman jabones con ácidos grasos.
	Metales con un peso atómico mayor que 40, excluyendo los alcalino-térreos, alcalinos, lantánidos y actínidos.

Propiedad considerada	Definición
	Metales con un peso atómico relativamente alto, especialmente los metales de transición que son tóxicos y no pueden ser metabolizados por los organismos, tales como el Cd, el Sn, el Hg y el Pb.
	Metales con un elevado peso atómico, que pueden dañar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria, tales como As, Cd, Hg y Pb.
	Cualquier metal, en cualquier forma química, con masa atómica bastante alta, en especial los que son tóxicos (como Cd, Hg y Pb), persisten en el ambiente y pueden acumularse en tejidos vegetales y animales.
	Metales con una elevada masa atómica y densidad superior a 4,5 g/cm ³ , como Cd, Cu, Cr, Hg y Pb; como contaminantes se metabolizan mal y presentan toxicidad para los seres vivos, incluido el hombre.
Número atómico	Cualquier elemento con número atómico mayor que el de calcio (38).
	Cualquier elemento con número atómico mayor de 20.
	Metales con número atómico entre 21 (Sc) y 92 (U).

Tabla 7.2. Relación de metales pesados (Duffus, 2002).

Metales Pesados
Aluminio, arsénico*, bario, berilio, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, hierro, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, selenio**, talio, vanadio, zinc.
Nota: *As es un semimetal; **Se es un no metal; los restantes son metales.

Dada la variedad de definiciones y por tanto la ambigüedad del término “metal pesado”, la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) trató de establecer una clasificación basada en propiedades químicas, propiedades derivadas de la estructura atómica de estos elementos, que en definitiva es el fundamento de la tabla periódica. Por tanto, cualquier clasificación de los elementos metálicos debería estar basada en el sistema periódico o en alguna subdivisión de él (Duffus, 2002). La subdivisión, que se propuso para los metales, se basó en el comportamiento de éstos como ácidos de Lewis, ya que la interacción de estos elementos con los sistemas vivos está dominada por las propiedades de los iones metálicos como ácidos de Lewis.

Los ácidos de Lewis se definen como sustancias que poseen orbitales vacíos susceptibles de aceptar electrones de las bases de Lewis (ligandos), o de aceptar densidad electrónica de estas bases. En general, cualquier catión de transición es un ácido de Lewis, y cualquier sustancia que posea pares de electrones no compartidos sería una base de Lewis, y podría cederlos formando un enlace covalente denominado coordinado o dativo. Por tanto, el comportamiento de los metales como aceptores de electrones determinaría su capacidad de formar complejos o compuestos de coordinación. En cualquier compuesto de coordinación, el catión central es el ácido de Lewis y las especies que se coordinan con él son los ligandos o bases de Lewis.

Considerando esta propiedad se distinguirían tres tipos de iones metálicos, dependiendo de la afinidad observada hacia determinados ligandos: de clase A (duros), clase B (suaves) e intermedios. En la figura 7.1 se muestra la posición de las tres clases de metales en la tabla periódica.

										Clase A											
										Clase B											
										Frontera											
H																				He	
Li	Be												B	C	N	O	F		Ne		
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		Ar		
K	Ca	Cs	Ti	V	Cr	Mn	Fe(III)	Co	Ni	Cu(II)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr			
							Fe(II)			Cu(I)											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb(IV)	Bi	Po	At		Rn			
													Pb(II)								
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 7.1. Metales clasificados como clase A (fuertes), clase B (débiles) e intermedios (frontera). El cobre y el plomo pueden ser clase B o intermedios, dependiendo si se encuentran en forma de Cu (I) o Cu (II) y Pb (II) o Pb (IV), respectivamente. El hierro puede ser clase A o intermedio, si se encuentra como Fe (III) o Fe (II) (Volke et al., 2005).

Los metales de clase A son ácidos de Lewis de pequeño tamaño y baja polaridad, y normalmente forman complejos con ligandos similares que no se polarizan (especialmente donadores de oxígeno) y las uniones más comunes en estos complejos son iónicas. Los metales clase B, (entre los que se encuentra el mercurio) de mayor tamaño y alta polarización, se unen preferencialmente a ligandos polarizables para dar uniones con mayor carácter covalente.

Esta clasificación tiene mucho en común con la clasificación geoquímica que diferenciaba entre elementos litófilos y calcófilos (fig. 7.2). Los metales de clase A suelen unirse débilmente a ligandos suaves y forman, principalmente, complejos iónicos con ligandos con

elevada afinidad para donar electrones; puesto que forman complejos iónicos estos iones metálicos son móviles y se desplazan fácilmente. Los metales de clase *B*, muestran una elevada afinidad por ligando suaves como el ión S^{2-} o cualquier donador de S, y forman complejos con elevado carácter covalente, difíciles de desplazarse y por tanto, relativamente inmóviles en el medio ambiente y difíciles de excretar en organismos vivos, donde tienden a acumularse, aumentando su toxicidad. Los metales intermedios son más difíciles de valorar en conjunto, en general forman complejos relativamente estables, tanto con ligandos fuertes como débiles, pero orden de estabilidad no es fácil de determinar, la primera fila de los metales de transición del bloque d (grupos del 3 al 12) pertenecen a este grupo y muestran una química de coordinación muy variable.

Lipófilo
 Calcófilo
 Lipófilo/Calcófilo

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Cs	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 7.2. Metales pesados clasificados como elementos lipófilos (gris oscuro), calcófilo (gris claro) y lipófilo/calcófilo (gris intermedio).

Los cationes de varios metales (Ca, Fe, Cu, Na, K, Mg, Zn, Mn y Cr) juegan un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y en el metabolismo humano. Otros elementos, como Al, Si, As y Ni también se encuentran en el cuerpo, pero su función exacta no se ha determinado. Ciertos metales funcionan como “venenos” metabólicos, ya que pueden reaccionar e inhibir una serie de sistemas enzimáticos; algunos iones de estos elementos (Hg^{2+} , Cd^{2+} y Ag^+) forman complejos tóxicos inespecíficos en la célula, lo que produce efectos tóxicos para cualquier función biológica. Elementos como el Hg, As, Sn, Tl y Pb, pueden formar iones órgano-metálicos liposolubles capaces de penetrar membranas y acumularse en las células. Aun, elementos sin propiedades tóxicas en baja concentración, como Zn^{2+} o Ni^{2+} y, especialmente Cu^{2+} , son tóxicos en concentraciones mayores (Volke *et al.*, 2005)).

En relación con lo anterior, cationes tri o tetravalentes de otros metales (Sn, Ce, Ga, Zr y Th), debido a su baja solubilidad, no poseen influencia biológica. Del resto de los metales, el Fe, Mo y Mn son elementos traza importantes para la actividad biológica y con baja toxicidad; el Zn, Ni, Cu, V, Co, W y Cr son tóxicos con importancia biológica moderada; y elementos como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U, no tienen importancia biológica significativa como elementos traza y se consideran tóxicos.

En todo caso, la toxicidad de estos elementos depende de su biodisponibilidad, es decir, si se encuentran de forma que pueden ser asimilados por los organismos, y/o su grado de movilización. En este sentido, la forma química de un elemento es fundamental, ya que tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el medio;

pero, también, del tipo de fuente de contaminación y de las propiedades del medio contaminado.

7.2. Transporte e inmovilización de los metales

La solubilidad, el transporte, la precipitación, etc, hacen que los elementos pasen de un medio a otro o permanezcan en ellos en relación con procesos que tienen lugar en función de la físico-química del medio y de sus propias características.

Todos los metales pesados pueden estar presentes en el medio acuático, aunque sus concentraciones suelen ser bajas. Normalmente, se encuentran como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión) o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales y las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar a especies extremadamente tóxicas, como el metilmercurio (CH_3Hg).

Igualmente, los metales pesados están presentes en todos los suelos naturales como resultado de la meteorización de sus materiales formadores y, por tanto, el contenido en metales pesados está estrechamente relacionado con la roca madre. Además, algunos suelos han sufrido un gran incremento en sus contenidos de metales pesados como consecuencia de la actividad humana y están sujetos a una redistribución de estos elementos. Su concentración final, la localización en los estratos del suelo y el potencial de toxicidad, dependerán de la solubilidad de las formas bajo las que se presentan

estos metales, su cinética de disolución y los procesos de interacción que puedan experimentar con los restantes constituyentes del suelo.

La concentración de un metal pesado en la solución del suelo es precisamente la concentración fácilmente biodisponible y puede dar idea de su grado de toxicidad. La solución del suelo, que se puede definir como la fase líquida del suelo en equilibrio termodinámico con la matriz líquida en condiciones de humedad correspondiente a la capacidad de campo, está gobernada por una serie de procesos tales como los equilibrios ácido-base, las reacciones de oxidación-reducción, la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, las reacciones de precipitación y disolución de sus formas sólidas, y los procesos de intercambio iónico y adsorción en posiciones específicas y no específicas.

Una vez depositados en el suelo (por actividad antrópica), los metales pesados se concentran, al menos inicialmente, en los horizontes superficiales del mismo, tendiendo a permanecer la mayor parte de ellos en la superficie entre los 0 y 40 cm, y dándose las mayores acumulaciones en los primeros 5 cm. Por debajo de estos niveles, los metales se encuentran sometidos a procesos de distribución semejantes a los de los suelos naturales, con la salvedad de que suelen estar incorporados en mayores concentraciones y bajo formas más complejas y variadas, dependiendo del origen y tipo del aporte contaminante.

Por supuesto, al margen de este comportamiento general, existen grandes diferencias en la movilidad de los diferentes metales ya que, aunque dependa de las características del suelo, son las propiedades del metal las más importante desde el punto de vista ambiental, dado que sus posibilidades de incorporación a las raíces de

las plantas, la migración a través del perfil del suelo o su posible acceso a las aguas subterráneas dependen de ellas.

Habitualmente, los metales se encuentran presentes en la disolución del suelo bajo forma catiónica, aunque algunos metales pueden estar presentes como aniones solubles si el pH es suficientemente básico, como es el caso del Se, el V y el Cr. La reducción al estado metálico es un proceso bastante improbable en las condiciones normales del suelo.

Una vez vertidos en el suelo, la concentración de los cationes metálicos en la disolución del suelo disminuye puesto que tienden a permanecer cada vez más retenidos en las superficies de adsorción (arcillas, humus u óxidos metálicos). Sin embargo, la mayor o menor retención de los metales en el suelo, es la resultante de una serie de procesos que existirán en un equilibrio complejo e interferidos en muchos casos por reacciones de carácter sinérgico y/o antagónico con los compuestos presentes en el medio edáfico y condiciones relacionadas con el factor tiempo. A continuación se detallan individualmente, diversos mecanismos implicados en los procesos de movilización/fijación de los metales así como ciertos parámetros fundamentales en la química de las soluciones como el pH y el potencial redox.

El pH y el potencial redox. Diagramas pH-Eh.

Estos dos parámetros son básicos a la hora de estudiar los procesos geoquímicos que ocurren en la naturaleza. Así, por ejemplo, el azufre disuelto en los mares abiertos (oxigenados) se encuentra en la forma de SO_4^{2-} , mientras que en charcas anóxicas se encuentra como H_2S . Esta capacidad de los ambientes naturales para oxidar o

reducir compuestos es medida cuantitativamente mediante el potencial redox (Eh).

Varios autores han estudiado la solubilidad de los metales presentes en los suelos en función del pH y del potencial redox. Por ejemplo, Chuan *et al.*, 1996, sometieron varias muestras de suelos en suspensión a diferentes valores de pH (3,3, 5 y 8) y diferentes condiciones redox (Eh entre 330 a -100 mV). Se utilizaron suelos contaminados con Pb (1.955 mg/kg), Cd (205 mg/kg) y Zn (282 mg/kg) y con un contenido en arenas del 54,5%, en limo de 38,2% y en arcillas de 7,3 %.

Con pH 8 se obtuvieron, para los tres metales ensayados, solubilidades muy bajas y, en estas condiciones, los cambios en el potencial redox tuvieron un pequeño efecto en la cantidad de los metales en solución, aunque se observa que son algo más solubles cuando el ambiente se hacía más reductor (fig. 7.3).

Con pH 5 las concentraciones en solución encontradas resultaron mucho mayores, y el aumento que se produce cuando las condiciones se hacen más reductoras, es también más importante (las solubilidades aumentan de 3 a 5 puntos) (fig. 7.4). Sin embargo, la cantidad soluble de los tres metales aumenta drásticamente en las condiciones más ácidas estudiadas (pH=3,3), y para las condiciones más oxidantes (330 mV) el 14 % del Pb, el 100% del Cd y el 39 % del Zn total se solubilizaron. Cuando el potencial de la suspensión del suelo se cambió a condiciones oxidantes pero más moderadas (200 mV), la cantidad de Pb en solución se duplicó (de 280,8 a 678, mg/Kg), la misma tendencia la siguió el Zn, el cual pasó de 110,3 a 189,6 mg/Kg y el Cd paso en su totalidad a su forma soluble. Cuando el

potencial redox se redujo (100 mV, 50 mV y 0 mV) las concentraciones apenas variaron (figuras 7.5 y 7.6).

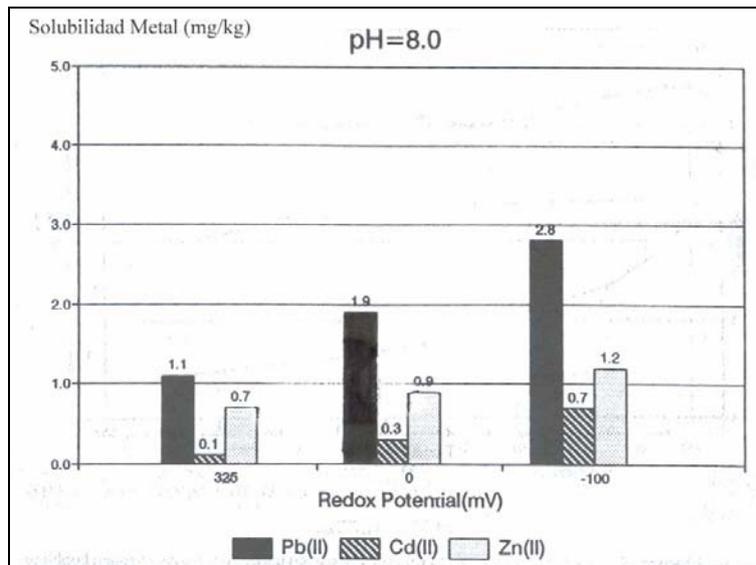


Figura 7.3. Solubilidades del Pb, Cd y Zn a pH=8 y tres diferentes potenciales redox (Chuan et al., 1996).

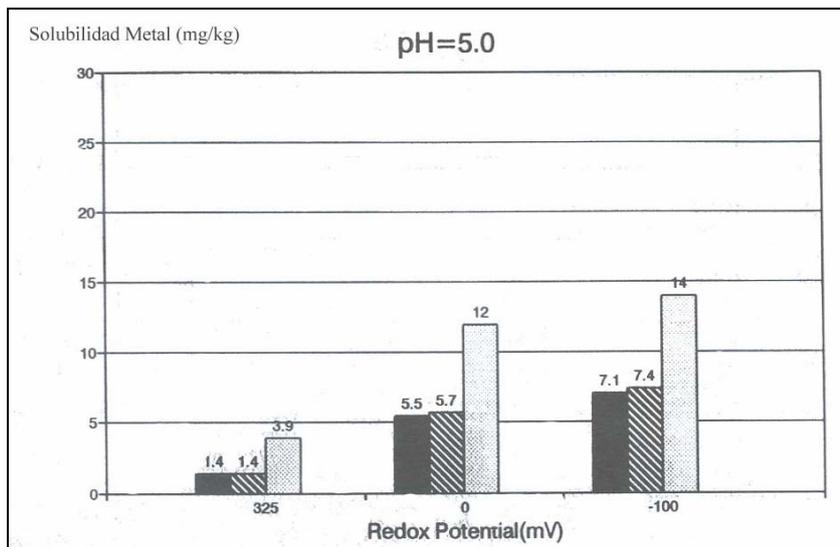


Figura 7.4. Solubilidades del Pb, Cd y Zn a pH=5 y tres diferentes potenciales redox (Chuan et al., 1996).

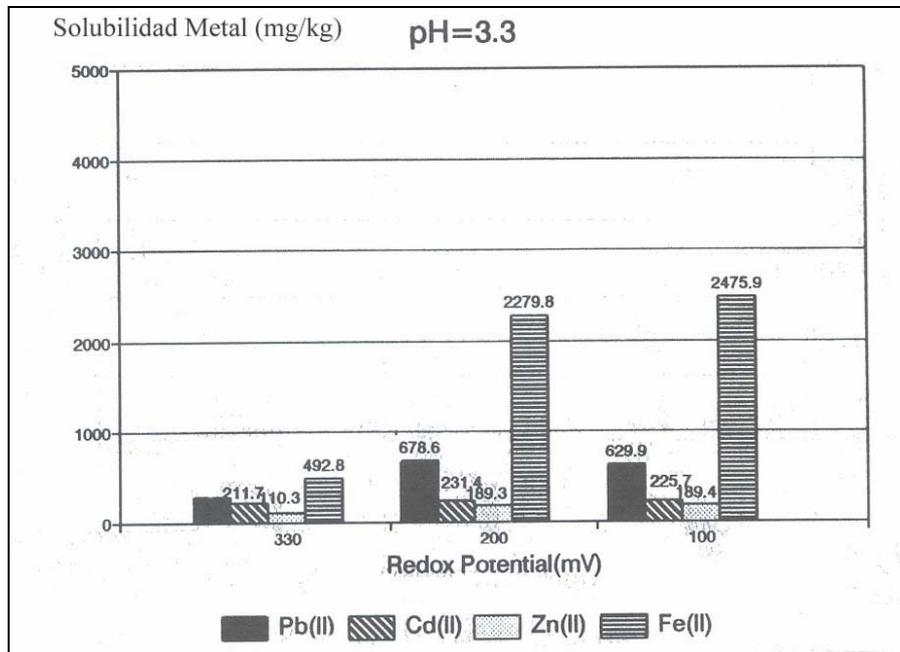


Figura 7.5. Solubilidades del Pb, Cd y Zn a pH=3,3 y tres diferentes potenciales redox (Chuan et al., 1996).

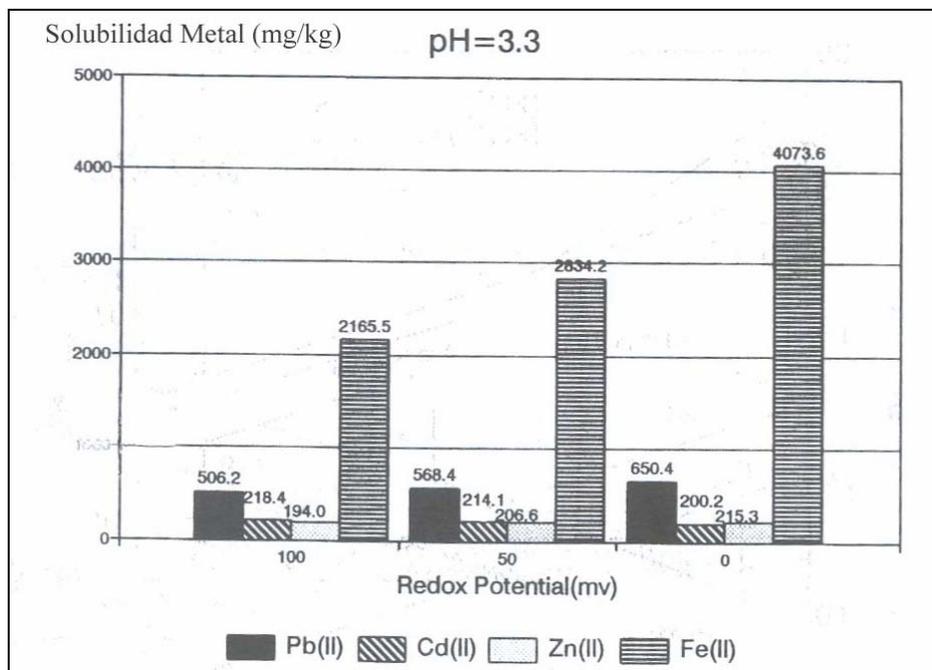


Figura 7.6. Solubilidades del Pb, Cd y Zn a pH=3,3 y tres diferentes potenciales redox (Chuan et al., 1996).

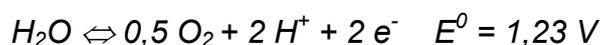
Por tanto, el pH tiene un efecto mucho mayor en la solubilidad de los metales que el potencial redox aunque se observa que los ambientes reductores favorecen el paso de los metales a la solución. La disolución de oxi-hidróxidos bajo estas condiciones podría explicar la liberación de los metales adsorbidos si se considera que el orden de afinidad por la superficie de los oxi-hidróxidos es $Pb > Zn > Cd$ (Chuan *et al.*, 1996) y que, es precisamente el primer metal el que más se solubiliza en condiciones reductoras (figura 7.6).

Limites de pH y Eh en la naturaleza

Las soluciones más ácidas que podemos encontrar en la naturaleza se encuentran cerca de centros volcánicos donde se disuelven gases de origen magmático y cerca de masas de sulfuros sujetos a procesos de oxidación. En dichos lugares las soluciones pueden alcanzar valores de pH menores a 0 ($[H^+] > 1 M$). Sin embargo, estos valores no perduran demasiado en el espacio ya que las soluciones reaccionan con las rocas del entorno (proceso de hidrólisis), generando un aumento del pH por consumo de hidrogeniones, a pesar de la dificultad de que se produzca una neutralización total de las soluciones, puesto que el CO_2 atmosférico reacciona con el agua formando ácido carbónico (H_2CO_3) y el decaimiento de la materia orgánica da origen a ácidos orgánicos. En cualquier caso los valores de pH que se obtienen por estos procesos no son nunca extremos. Los valores de pH más bajos pueden encontrarse en los horizontes A de suelos tipo pedalfer o podzol donde se puede llegar a un pH de 3.5. De esta manera, y obviando los valores extremos, se puede fijar un **límite inferior de pH en torno a 4** en los ambientes naturales. En el otro extremo de la escala se pueden encontrar valores de 10 en aguas

libres de CO₂, que reaccionan con rocas carbonatadas. En cuencas salinas de regiones desérticas los valores de pH pueden llegar incluso a 12. Nuevamente, olvidando estos valores extremos, se puede fijar un **límite superior de pH de 9.**

En lo que se refiere a fenómenos redox, el agente natural más oxidante en la naturaleza es precisamente el oxígeno. Así el límite superior del potencial redox viene dado por la reacción:



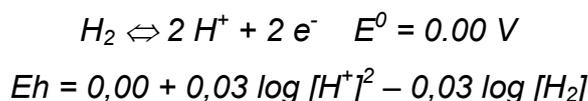
El potencial de esta reacción depende del pH:

$$Eh = 1,23 + 0,03 \log [O_2]^{0,5} [H^+]$$

y como concentración normal de oxígeno se puede utilizar el valor de 0,2 atm (el oxígeno ocupa un quinto en volumen del aire que respiramos):

$$Eh = 1,22 - 0,059 pH$$

En el extremo reductor de los procesos redox nos encontramos con el hidrógeno a través de la reacción:



y dado que la concentración de hidrógeno en ambientes naturales cercanos a la superficie no puede superar 1 atmósfera, tendremos:

$$Eh = 0,00 + 0,03 \log [H^+]^2 - \log 1$$
$$Eh = - 0,059 pH$$

Los límites de los valores de Eh-pH que podemos encontrar en la naturaleza se representan en la figura 7.7.

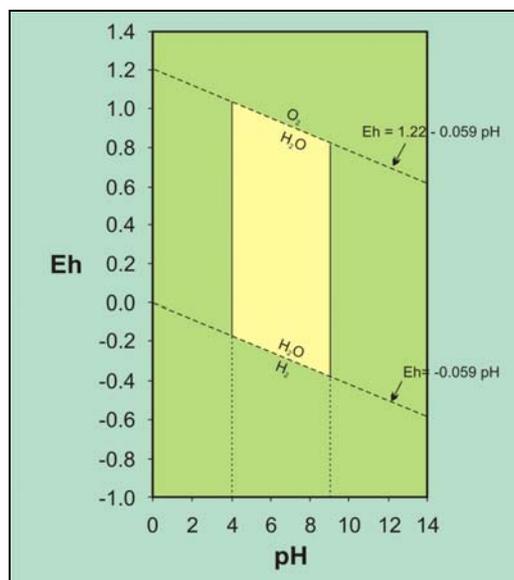


Figura 7.7. Límites de los valores más habituales de Eh-pH de las aguas (en amarillo).

Sin embargo, considerando únicamente las condiciones de Eh-pH, no se explicarían las concentraciones de metales pesados, ni sus rangos de solubilidad, capacidad de movilizarse o precipitarse que se observan en el campo. Como se ha dicho anteriormente, entran en juego otro tipo de procesos.

Suspensiones coloidales

Con lo visto hasta ahora sobre la química de las soluciones, bajo el punto de vista de las condiciones Eh-pH, la capacidad de emigrar de un elemento como el Fe, cuya forma soluble es el Fe^{2+} y su precipitación se producirá como especies oxidadas de Fe^{3+} , se vería impedida a medida que las condiciones fueran progresivamente más oxidantes puesto que el hierro precipitaría y se inmovilizaría. Sin embargo, esto no es lo observado y el Fe puede migrar en condiciones oxidantes. Se producen por lo tanto otro tipo de procesos, como son las suspensiones coloidales.

A diferencia de las soluciones “verdaderas”, con iones o iones complejos disueltos en un medio acuoso, un sistema coloidal consiste en partículas muy pequeñas de una fase dispersas de forma metaestable en otra, en nuestro caso, dispersas en una fase líquida. El tamaño de partículas en los sistemas coloidales es mucho mayor que las dimensiones de un átomo o una molécula. De hecho algunos autores establecen unas dimensiones de la fase dispersa entre 1-100 nm, incluso se aumenta al orden de micras. Se encontrarían en todo caso dentro del tamaño mesoscópico, es decir a medio camino entre lo macroscópico y lo microscópico. Las partículas coloidales permanecen en suspensión porque tienen la capacidad de adsorber iones del medio. Por ejemplo, las partículas de SiO_2 se recubren de aniones OH^- , que le confieren una carga neta negativa. Dado que todas las partículas de SiO_2 presentan la misma carga, se repelen entre ellas, manteniéndose así en suspensión.

Para el caso del Fe, éste no puede migrar como cationes Fe^{3+} , pero sí puede hacerlo como finas partículas de goetita (FeOOH)

cargadas positivamente. La razón para esta carga radica en el ambiente en que se forman las especies oxidadas de Fe, ricas en hidrogeniones, esto es, cargas positivas.

La importancia de las dispersiones coloidales es doble: por un lado permiten la migración de cationes o aniones que bajo determinadas condiciones de Eh-pH no sería posible, y por otra parte, dada la carga eléctrica de las partículas coloidales, éstas pueden adsorber aniones o cationes dependiendo del signo de dicha carga. El interés ambiental en este último tipo de procesos es muy importante para cierto tipo de metales.

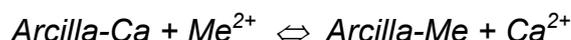
Cuando las cargas de una partícula coloidal son neutralizadas ya no puede continuar en la dispersión. En este caso las partículas flocculan y forman un gel.

Un importante grupo de minerales que forma suspensiones coloidales son las arcillas, debido a su pequeño tamaño y su descompensación eléctrica. Esta descompensación es producida por un exceso de cargas negativas, aunque la carga final dependerá en gran medida del pH del medio, por ejemplo, en condiciones de acidez se puede producir un exceso de cargas positivas.

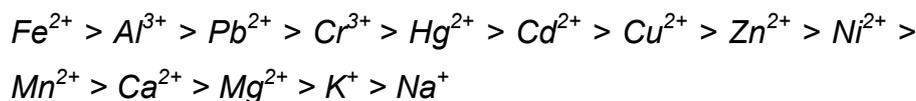
Intercambio iónico

Las cantidades de metales disponibles en la disolución del suelo están controladas también por los procesos de intercambio iónico. El intercambio iónico se produce cuando la fijación de una o más especies iónicas va acompañada de una liberación simultánea de una cantidad equivalente de otras especies iónicas, unidas previamente al sólido intercambiador.

La capacidad de intercambio iónico de un suelo depende fundamentalmente, del tipo de arcillas y del contenido en materia orgánica. En las arcillas, la capacidad de intercambio catiónico reside en los grupos silicato y aluminato ionizables. Los metales pesados formarán parte de las reacciones de intercambio catiónico con las superficies de las arcillas, cargadas negativamente, según el esquema:



Suponiendo sólo estos procesos de intercambio catiónico, la retención de los iones en el suelo sigue el orden siguiente:



En suelos con un pH mayor de 5,5 estos procesos revisten una importancia notable. Este fenómeno puede deberse a la formación de una especie intermedia, un catión hidroxilado (MeOH^+), que se forma preferentemente a estos valores de pH. Estos cationes pueden ser enlazados de forma más fuerte que los cationes divalentes normales, ya que los cationes hidroxilados están menos hidratados y pueden asociarse con más facilidad sobre la superficie adsorbente.

La materia orgánica posee una gran capacidad de intercambio catiónico, debido a los grupos de carácter electronegativo que se encuentran en su estructura, como los grupos carboxílicos. Aunque también existen grupos cambiadores electropositivos que actúan como puntos de intercambio aniónico, su importancia a nivel cuantitativo es bastante menor.

Procesos de adsorción

La acumulación de metales en los suelos se centra fundamentalmente en la interfase entre la fase sólida y la fase acuosa debido a procesos de adsorción, probablemente el fenómeno de mayor importancia entre los que contribuyen a mantener los cationes metálicos en formas de baja solubilidad.

La adsorción se define, en líneas generales, como la acumulación neta de materia en la **interfase** entre una fase sólida y la fase en solución acuosa. Se distingue de la precipitación porque no incluye el desarrollo de una estructura tridimensional, incluso aunque tal estructura sea superficial (precipitado de superficie).

La adsorción de metales pesados sobre las superficies sólidas del suelo es un proceso complejo, en el que se establecen fuerzas entre el adsorbato (especie de la fase líquida) y el adsorbente (superficie de la fase sólida) de muy diverso tipo: fuerzas de Van der Waal, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes e iónicos, energía de orientación dipolo-dipolo, efecto hidrofóbico e intercambio de ligando.

El proceso de adsorción de metales pesados en los suelos suele describirse mediante mecanismos de complejación superficial. Así, las fases sólidas del suelo que presentan un mayor grado de reactividad se encuentran fundamentalmente en las fracciones texturales más finas, fundamentalmente tamaño arcilla, debido a su elevada superficie específica y la carga eléctrica permanente y/o pH-dependiente. La reactividad superficial de estos componentes se deriva del comportamiento químico de sus grupos funcionales de superficie. Cuando un grupo funcional de superficie reacciona con una molécula presente en la interfase sólido-solución del suelo para formar

una unidad estable, el resultado es la formación de un complejo de superficie. En general, pueden tener lugar mediante tres mecanismos:

- ✓ Mediante complejación de esfera interna, que lleva implícito mecanismos de enlace tanto de tipo iónico como covalente entre el metal y la superficie sólida. En este caso, no existe interposición entre el grupo funcional de superficie y la unidad molecular enlaza a él. La energía de adsorción es elevada y los iones así adsorbidos (específicamente adsorbidos, se denomina también **adsorción específica**) son difícilmente movilizables del suelo.
- ✓ Mediante complejación de esfera externa, en la que el catión metálico retiene su esfera de solvatación y por tanto existe al menos una molécula disolvente interpuesta. Este tipo de adsorción lleva implícita la existencia de enlaces de naturaleza electrostática con la superficie adsorbente, de menor energía de adsorción que el caso anterior.
- ✓ A través de la asociación del ión solvatado difuso, que no forma complejación con los grupos reactivos de la superficie sólida, sino que neutraliza la carga superficial de modo deslocalizado. En este tipo de adsorción, los cationes metálicos solvatados son libres de moverse en la solución del suelo, siendo los enlaces con la superficie adsorbente debidos a fuerzas electrostáticas débiles.

Los dos últimos tipos de adsorción descritos se consideran no específicos, y también se denominan de intercambio iónico. En este caso, los cationes adsorbidos pueden ser fácilmente reemplazados por

otros cationes a través de mecanismos de intercambio catiónico dependientes de la naturaleza de los cationes (radio del catión hidratado, número de oxidación, valencia del catión) así como de la fuerza iónica de la disolución. Estas reacciones son gobernadas por los equilibrios de acción de masas, y son rápidas, estequiométricas y reversibles (Cala Rivero, 1998).

La **adsorción específica** tiene lugar cuando la cantidad de iones adsorbidos no va acompañada de una cantidad equivalente de iones desorbidos, o bien no se produce desorción alguna.

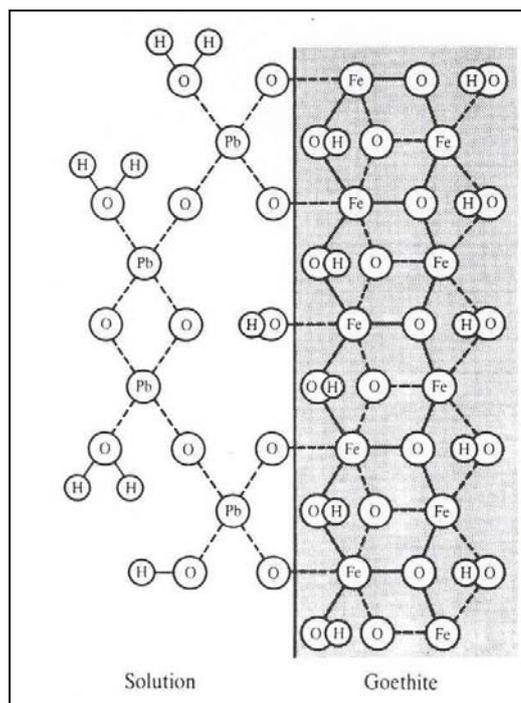


Fig. 7.8. Adsorción del Pb sobre la goetita

Las arcillas y la materia orgánica, debido a que presentan cargas superficiales negativas, son los componentes del suelo que

actúan como los adsorbentes por excelencia de metales pesados. Los metales pesados pueden ser adsorbidos directamente como cationes disueltos o bajo la forma de complejos neutros, catiónicos o aniónicos y, en general, presentan una afinidad elevada por los grupos de adsorción asociados con las fases sólidos del suelo.

El desarrollo de estos fenómenos en su conjunto depende de las características del sorbato y sorbente en varios aspectos: naturaleza de la fase líquida y de la especie o especies implicadas, y de las condiciones físico-químicas del entorno. En concreto, las características de la fase sólida que influyen son el área superficial y la carga eléctrica. Por su parte, el área superficial de una fase mineral a su vez depende de dos factores principales: su tamaño de grano y su naturaleza intrínseca (características cristalográficas y físico-químicas).

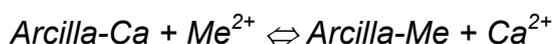
Adsorción sobre minerales de la arcilla

La estructura interna de los minerales de la arcilla presenta un desequilibrio de cargas, debido a las sustituciones isomórficas de los cationes silicio y aluminio por otros cationes de valencias inferiores en las capas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. Este fenómeno da lugar a la presencia de ciertos cationes en la superficie exterior que, en un medio acuoso, podrán sufrir una disociación y así los minerales de la arcilla presentan habitualmente una carga superficial neta.

El grupo funcional asociado a la superficie de los filosilicatos se denomina cavidad ditrigonal siloxano y actúa como base de Lewis, su actividad depende de la naturaleza de distribución de la carga eléctrica

en la estructura del silicato. Así, si no existe sustitución isomórfica catiónica que origine una carga permanente electronegativa (ej. la caolinita), la cavidad siloxano actúa como una base de Lewis muy débil y como consecuencia solo puede formar complejos con moléculas neutras dipolares, tales como las moléculas de agua. Si existen sustituciones isomórficas del catión aluminio de capa octaédrica por cationes divalentes como el hierro o magnesio (ej. la esmectita), el exceso de carga resultante origina una distribución de carga negativa que incrementa el carácter de base de Lewis de dicha cavidad y hace posible la formación de complejos (preferentemente de esfera interna o de adsorción específica) con cationes y moléculas dipolares. Si se producen sustituciones isomórficas de silicio en capa tetraédrica por cationes de aluminio (ej. illita), el exceso de carga negativa se localiza directamente sobre los tres átomos de oxígeno del tetraedro haciendo posible la formación de complejos de superficie más fuertes, preferentemente de esfera interna.

Por tanto, en el suelo no sólo debe esperarse que metales pesados divalentes, del tipo Cu^{2+} , Pb^{2+} o Cd^{2+} , puedan competir con cationes representativos del complejo de cambio asociado a filosilicatos, como Ca^{2+} o Mg^{2+} , mediante reacciones del tipo:



Las bajas concentraciones de estos microelementos en las soluciones del suelo indican que tienen lugar mecanismos más específicos que el cambio iónico, responsables del comportamiento de estos metales. De este modo se han obtenido evidencias experimentales de adsorciones específicas de metales pesados en los

bordes de ruptura de las arcillas, sobre los grupos funcionales hidroxilo (OH^-), considerados los más reactivos de los filosilicatos.

Estos grupos hidroxilo, situados en los bordes de ruptura de las capas minerales de la arcilla, pueden aparecer asociados a Al en la capa octaédrica, denominándose grupo aluminol, o asociados a Si en la capa tetraédrica, denominándose en ese caso grupo silanos. Así, la mayor reactividad del Si respecto del Al provoca una mayor distribución de carga electrónica hacia el silicio, lo que provoca una mayor facilidad de disociación del protón, pero una menor tendencia que en el grupo aluminol a la coordinación con los metales pesados.

Al igual que sucedía en el intercambio iónico, a valores de pH superiores a 5,5 este tipo de adsorción específica en filosilicatos comienza a hacerse importante, de tal modo que, para la mayoría de los metales estudiados, la **reacción se hace prácticamente irreversible**. Se ha mostrado que el abrupto incremento en la adsorción coincide con un rango de pH crítico, a menudo menor de una unidad de pH, donde la forma hidrolizada del catión metálico, MeOH^+ , adquiere una importancia significativa dentro de la concentración total del catión metálico hidratado.

En las soluciones, los iones de los metales pesados tienden a rodearse, formando un octaedro, de moléculas de agua para dar $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Este compuesto se encuentra en equilibrio y si una de las moléculas de agua se disocia se formaría el $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^+$ o, de forma más breve, como se ha escrito antes, MOH^+ . Las reacciones de los metales con las superficies del suelo se explican si se considera que esta especie es más reactiva que los iones divalentes.

En general, a pH superiores de 6, aumenta la especificidad de la adsorción debido a la formación de productos de hidrólisis que fomentan una mayor adsorción de los hidroxipolímeros:



De esta manera, la unión de carácter fuerte de los policationes impide o dificulta necesariamente la segunda etapa de la reacción arriba indicada, impidiendo la hidrólisis completa para formar hidróxidos neutros. Este hecho constituye una barrera energética hacia la nucleación y precipitación de una fase hidróxido separada.

Además, la reacción de los iones con las superficies de carga variable se ve afectada por el potencial de las superficies y con el aumento del pH, el potencial disminuye, es decir, será menos positivo, o más negativo. Esto hace que sea más fácil para iones cargados positivamente reaccionar con las superficies.

Estos dos efectos unidos, (que el potencial sea más favorable y el incremento en la disociación), tienen un efecto sinérgico en la adsorción y así, una vez superado un pH crítico, la adsorción aumenta rápidamente con el aumento del pH.

Sin embargo, aunque la baja solubilidad y la dificultad de extracción de los metales indican la existencia de mecanismos de adsorción más selectivos que los sitios de cambio de las arcillas, en suelos contaminados los sitios de cambio pueden tener una cierta importancia.

Adsorción sobre oxi/hidróxidos de hierro y manganeso

Los metales pesados, cuando se encuentran en los suelos en cantidades traza, están retenidos en gran parte bajo unas formas no

cambiables que ni siquiera la adsorción preferencial de los hidroxipolímeros por filosilicatos puede explicar su estabilidad.

Ello es debido a la formación de complejos de esfera interna con los grupos reactivos de superficies cargadas de ciertas fases del suelo, especialmente de oxi-hidróxidos y óxidos metálicos, a través de un proceso de cambio de ligandos. Este proceso implica la formación de enlaces covalentes entre las especies metálicas y las superficies adsorbentes, por lo que las especies adsorbidas no son fácilmente desplazables.

Por esta razón, algunos autores utilizan, para explicar la adsorción específica de metales pesados en la superficie de ciertos minerales, el concepto de complejación de superficie ya que se produce una reacción entre sustancias disueltas (tanto iones como moléculas) y grupos funcionales de las superficies sólidas siguiendo la química de la coordinación. Entonces la adsorción en las superficies sólidas puede ser descrita del mismo modo que los equilibrios en solución.

Las técnicas de resonancia de spin electrónico han demostrado que los metales pesados adsorbidos en óxidos están localizados en sitios aislados excepto para altas cargas del metal y que están ligadas de forma más rígida que los adsorbidos sobre filosilicatos. La adsorción específica de un ión metálico sobre la superficie de un óxido podría implicar la formación de un enlace puente, con formación de estructura de anillo, que puede visualizarse como una extensión de la superficie del óxido metálico.

Por tanto, la adsorción no está gobernada por las atracciones electrostáticas que sufrirían los iones metálicos disueltos sino más

bien por las uniones más fuertes de hidróxidos, sulfatos, carbonatos u otros complejos metálicos, pudiéndose unir tanto iones como moléculas neutras.

Este fenómeno se debe a la adsorción de hidróxidos metálicos en varias superficies de óxidos e hidróxidos y, por tanto, es claramente dependiente del pH como muestra la figura 7.9, donde el orden de absorción de varios hidróxidos metálicos se relaciona con un orden creciente del pK del primer producto de hidrólisis (pK_1). Los mismos resultados se obtuvieron estudiando la secuencia de diversos metales pesados sobre óxidos y oxi-hidróxidos de Fe (hematites y goetita- fig. 7.10), con un paulatino aumento de la adsorción a medida que se aumentaba el pH, a pH menores del PZC (pH en el punto cero de carga, valor del pH al cual la carga superficial neta resultante es cero; el PZC para los óxidos de Mn del suelo es aproximadamente 2, por lo cual, en el rango medio de valores de pH, estos óxidos tienden a mostrar una carga neta negativa, tendiendo a adsorber cationes; para los óxidos de Fe, el PZC se sitúa alrededor de 8, por lo que estarán positivamente cargados en los rangos medios de pH), lo que se podría explicar si consideramos la adsorción de las especies hidrolizadas (Cala Rivero, 1995).

Por tanto, queda claro que se trata de una interacción específica y no iónica, y que los iones hidroxilo son especies activas en los procesos de adsorción.

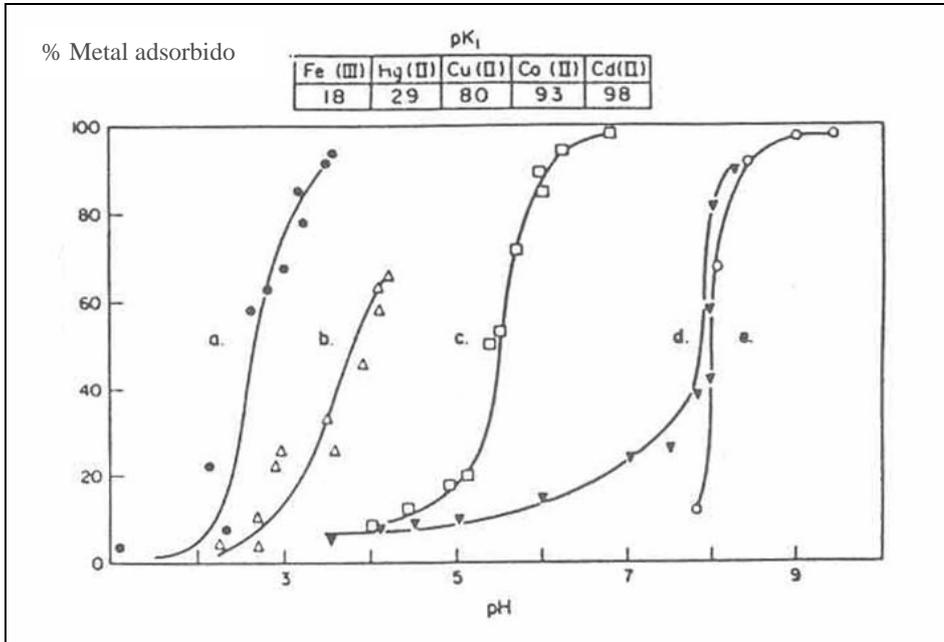


Figura 7.9. Porcentaje de metal adsorbido en función del pH en varios óxidos e hidróxidos. El orden de adsorción corresponde al orden de los pK_1 (valor para el primer producto de hidrólisis del metal). (a) Fe(III) en SiO₂, (b) Hg(II) en SiO₂, (c) Cu(II) en Fe(OH)₃, (d) Co(II) en TiO₂ y (e) Cd(II) en SiO₂ (obtenido en (Schuster, 1991) de Elliott and Huang –1979-).

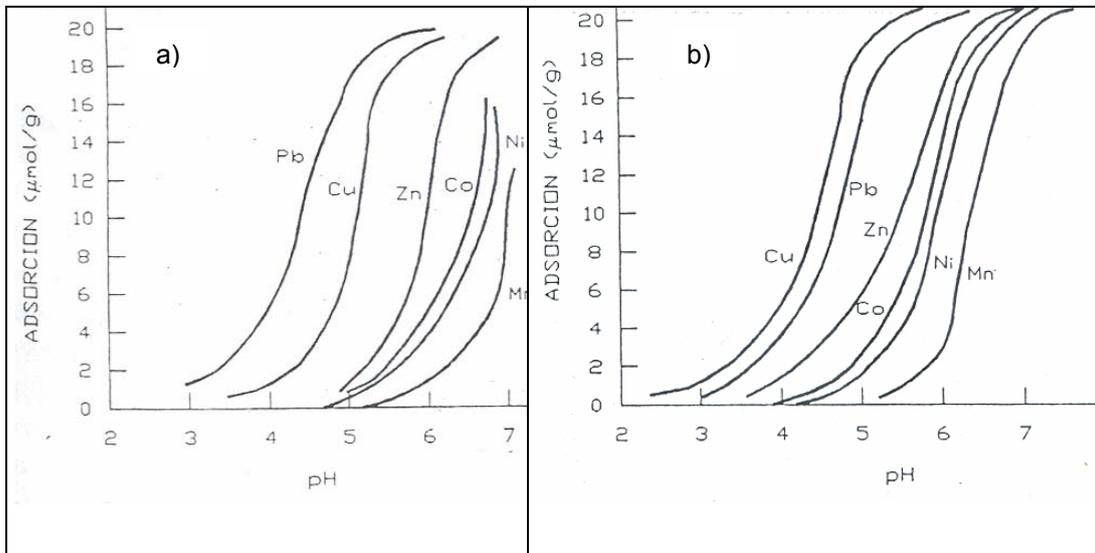


Figura 7.10. Adsorción sobre (a) hematites y (b) goetita.

Las secuencias de afinidad para los distintos metales pesados varían, también, según el adsorbente. En líneas generales, el plomo, seguido del cobre, son los cationes divalentes preferentemente adsorbidos por esta fase sólida. Sin embargo, en estudios de desorción metálica sobre óxidos de Fe y Mn, se ha comprobado que la adsorción de plomo se efectúa dentro de la categoría más fuertemente desorbible, ya que, debido al gran tamaño del catión Pb, existe un impedimento para que pueda formarse un enlace puente entre él y los átomos de Fe de la superficie del óxido (Cala Rivero, 1995; Chuan *et al.*, 1996). De esta manera, el catión Pb divalente sólo es capaz de ocupar un tipo de lugar de adsorción con baja energía de superficie, mientras que los cationes de otros metales pesados, como el Cu y Zn, debido en parte a su relativamente pequeño radio iónico, pueden formar enlaces puente con la superficie del óxido con mayor energía de enlace.

Todas las evidencias muestran que la quimisorción de metales pesados en óxidos metálicos, es una complejación de esfera interna que no obedece las relaciones reversibles predichas para un simple proceso de intercambio catiónico. Esto implica que es improbable que los metales pesados quimisorbidos sean desplazados por otros que no tengan una mayor afinidad específica hacia los óxidos. Evidentemente, aquellos que tengan una alta afinidad para determinados sitios pueden desplazar los metales previamente adsorbidos.

Asimismo, los protones pueden actuar como agentes desplazantes de alguna fracción de metales pesados quimisorbidos, lo que sugiere que las reacciones de adsorción pueden ser reversibles con el cambio de pH y dependerá de la afinidad de la superficie hacia los protones o hacia los cationes metálicos. Sin embargo, se ha

apreciado que una fracción de estos metales suele permanecer resistente hacia la reversibilidad, lo que ha sido justificado por un lento proceso de difusión en la fase sólida.

Desde el punto de vista cinético, los iones adsorbidos específicamente muestran un comportamiento más complicado que los implicados en mecanismos de cambio iónico, ya que a menudo se adsorben mediante mecanismos múltiples que difieren de aquellos involucrados en su desorción.

Estudios de adsorción y desorción de metales pesados sobre superficie de óxidos indican que la etapa de adsorción suele ser rápida, y probablemente con difusión controlada, mientras que la desorción es más lenta y limitada por la energía requerida para romper el enlace del metal con la superficie reactiva (Cala Rivero, 1995). El proceso de adsorción puede requerir o no una cierta energía de activación, pero el de desorción se caracteriza por necesitar siempre una energía de activación, ya que se necesita vencer la energía de adsorción. Además, como la energía de adsorción es mayor a niveles más bajos de adsorción específica, la velocidad de desorción será más baja para los menores niveles de sorción.

Las formas aniónicas de los metales pueden ser adsorbidas, también, por este tipo de superficies. En este caso, la concentración de estas especies disminuye al aumentar el contenido de óxidos de Fe y Al en el suelo, siempre y cuando el pH del medio no sea muy alto, ya que en estas condiciones, este tipo de óxidos se carga positivamente, lo que favorece la interacción electrostática.

Como se trató en el apartado dedicado al pH y al potencial redox, la disolución de oxi-hidróxidos de Fe-Mn puede ser el mayor

mecanismo de solubilización de ciertos metales (el Pb, por ejemplo) bajo condiciones reductoras (Chuan *et al.*, 1996). El cambio en las condiciones redox hace que los hidróxidos de Fe y Mn, a Eh bajos, se conviertan en FeS o en FeCO₃, dependiendo de las condiciones químicas y cuando esto sucede los metales asociados se pueden movilizar.

Finalmente, la solubilidad de los metales pesados, a niveles traza, puede ser controlada por adsorciones específicas en impurezas de óxidos e hidróxidos metálicos que se encuentran como cobertura de silicatos laminares más que por procesos de adsorción directa sobre estos silicatos.

Adsorción por la materia orgánica

Un tercer grupo de superficies sólidas en el suelo, de gran importancia en los procesos de adsorción, lo constituyen las superficies internas y externas de los constituyentes de la materia orgánica del suelo, fundamentalmente la fracción húmica del mismo. A pH menor de 6,5, el ácido húmico es insoluble en agua, y manifiesta propiedades de sorción que conducen a la concentración de metales en la fase sólida.

La estructura polimérica de estos compuestos se caracteriza por la presencia de grupos funcionales variados, entre ellos fenólicos y carboxílicos, que tienen una naturaleza de moderada a débilmente ácida, dependiendo del grado de disociación de los protones según el pH; constituyen, pues, otro ejemplo de superficies de carga variable en el suelo. La carga superficial de los componentes de la materia orgánica es, por tanto, negativa y variable, de tal modo que la

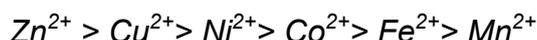
capacidad de adsorción en estos compuestos aumenta marcadamente con el aumento del pH.

El alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica hacia determinados metales pesados sugiere una coordinación directa mediante formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes.

Se ha comprobado la existencia de preferencias específicas de ciertos grupos funcionales existentes en la materia orgánica del suelo hacia determinados metales pesados. Por ejemplo, a altos niveles de adsorción, el catión divalente cadmio muestra una afinidad semejante al catión calcio por los sitios de enlace del suelo. Sin embargo, a bajos niveles de adsorción, el Cd (II) se une más preferentemente que el Ca(II), en ciertos grupos de adsorción. El catión divalente Cd, considerando ácido Lewis relativamente débil, prefiere enlazarse con ligandos catalogados como bases de Lewis relativamente débiles, como son los ligandos que contienen azufre. De este modo se explica la predilección de los grupos funcionales sulfhídrico de la materia orgánica hacia el Cd. Por el contrario, un ácido de Lewis fuerte, como el Ca divalente, preferirá para su coordinación ligandos de fuerte naturaleza de base de Lewis como el oxígeno. De esta forma el Ca compite con éxito sobre el Cd por los abundantes ligandos carboxilos de la materia orgánica de los suelos. El catión Mg^{2+} (ácido de Lewis fuerte) también mostrara preferencia por los ligandos oxigenados, mientras que el Cu^{2+} y el Ni^{2+} (ácidos de Lewis débiles) por los ligandos nitrogenados.

En líneas generales, para cualquier ligando orgánico acomplejante, los metales de transición de clase intermedia siguen un orden creciente de adsorción (denominado serie de Irving-Williams),

que es consecuente con el aumento del número de electrones en los orbitales d, es decir:



aunque el orden real de adsorción de los metales es también función del pH de las concentraciones metálicas y de la concentración de los propios ácidos. De este modo, a un pH de 3,7 el orden de adsorción, para ácidos húmicos, será:



La desorción de metales de la materia orgánica de los suelos no es todavía un proceso muy conocido. Los datos cinéticos disponibles parecen indicar que aquellos metales que se adsorben más fuertemente en la materia orgánica son los adsorbidos más rápidamente y los desorbidos más lentamente. Por tanto, es de esperar que los complejos de esfera interna formados entre ligandos orgánicos y metales pesados con gran afinidad por ellos, que implican unas mayores energías de adsorción, requieran asimismo unas mayores energías de desorción.

Por otra parte, los iones metálicos adsorbidos por los ácidos húmicos pueden estar disponibles en el suelo, ya que se pueden liberar progresivamente según se vaya descomponiendo la materia orgánica. De forma similar, los ácidos fúlvicos desorberían los iones metálicos adsorbidos en la superficie de los constituyentes inorgánicos del suelo, tales como las arcillas y óxidos hidratados.

Factores que influyen en la adsorción de metales en el suelo

Además de la cantidad y naturaleza de los grupos funcionales de superficie presentes en los sólidos del suelo, los procesos de adsorción de metales pesados en suelos están claramente influidos por diversos factores, tales como la naturaleza y concentración del metal, así como factores edáficos tales como el pH y el potencial de oxidación-reducción.

1) Concentración del metal

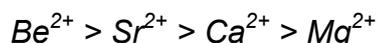
La afinidad que presentan los metales pesados hacia las superficies reactivas de los suelos es dependiente de la concentración metálica. A bajas concentraciones, los metales suelen ser adsorbidos por posiciones de adsorción específicas y no suelen ser desplazados por los cationes mayoritarios presentes en el suelo. Con el incremento de la concentración del metal, las posiciones específicas van siendo saturadas y comienzan a llenarse las posiciones de cambio. Los cationes metálicos asociados a posiciones no específicas son susceptibles de intercambio con otros cationes, lo cual incrementa su potencial movilidad y disponibilidad en el suelo.

2) Características químicas y estructurales del metal

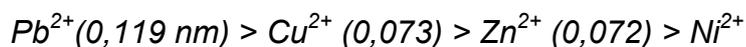
Como se ha visto en los procesos de adsorción por la materia orgánica, la afinidad de determinados cationes metálicos hacia las superficies reactivas del suelo puede ser explicada básicamente con respecto a diversas características del propio metal, tales como su radio y potencial iónico. Para una valencia dada (z), el potencial iónico (z/r) decrece con el aumento del radio iónico (r), y los cationes metálicos con mayores radios iónicos crean un menor campo eléctrico

y por tanto existe menor probabilidad de permanecer solvatados en la interfase sólido-disolución. Por otra parte, un radio iónico grande implica una mayor expansión de la configuración electrónica en el espacio y una mayor tendencia de polarización como respuesta al campo eléctrico que crea un grupo funcional de superficie cargado. Esta polarización es el requisito previo necesario para la distorsión de la configuración electrónica correspondiente a un enlace covalente.

De estas consideraciones se deducen unas secuencias de selectividad en la adsorción de cationes alcalinos y alcalino-térreos que pueden ser establecidas en base al criterio de los radios iónicos y que se confirman experimentalmente mediante estudios de adsorción en suelos (Cala Rivero, 1998):



Por otra parte, estudios de adsorción de metales sobre oxihidróxidos de hierro ratifican que la constante de estabilidad de los complejos de superficie formados está relacionada directamente con el valor de los radios iónicos (Cala Rivero, 1998):



Sin embargo, para los cationes metálicos de transición no parece adecuado este criterio como único factor que explique la afinidad por las fases sólidas del suelo. En este caso, la configuración electrónica ejerce una influencia muy notable en la formación de complejos superficiales, así los metales de la primera serie de transición de la Tabla Periódica tienden a seguir, como ya se ha visto, el orden de Irving-Williams, formando complejos de estabilidad

creciente en relación con el incremento sucesivo del número de electrones d de su última capa, y su decreciente radio iónico.

3) Efecto del pH

El pH es el principal factor que controla los procesos de adsorción de los metales en el suelo, en minerales puros o en sustancias orgánicas en suspensión. Este control se lleva a cabo a través de diversas acciones. En primer lugar, como consecuencia de los cambios que se producen en la carga neta protónica sobre las superficies de carga variable del suelo. Al aumentar el pH, la carga neta protónica disminuye hacia valores negativos y la atracción electrostática del adsorbente del suelo hacia el catión metálico aumenta.

Además, la dependencia del pH está motivada en gran parte por la adsorción preferencial de las especies hidrolizadas $\text{MOH}^{(n-1)+}$ con respecto a las especies catiónicas hidratadas libres M(OH)_m^{n+} , puesto que las primeras ejercen un menor poder de retención sobre las moléculas de agua y se adsorben más directamente sobre las superficies, formando complejos de mayor estabilidad con los grupos funcionales de los sólidos del suelo. Por tanto, el aumento de pH que favorece estas especies, favorece la adsorción.

Sin embargo, el aumento del pH puede también actuar en un decrecimiento de la adsorción si se produce la solubilización de los ligandos orgánicos ($\text{pH} > 6$) los cuales compiten de forma efectiva con las superficies del suelo por la asociación con los metales.

4) Condiciones redox

El potencial redox puede tener gran influencia sobre los procesos de adsorción, afectando tanto a las superficies adsorbentes

susceptibles al cambio de condiciones redox (fundamentalmente óxidos de hierro y manganeso), como a aquellos adsorbatos que pueden aparecer en los suelos con distinto número de oxidación y que generalmente presentan un distinto grado de movilidad y toxicidad en función de las distintas especies presentes (Cr, Se).

En medio aerobios, los óxidos de Fe(III) son especies de gran estabilidad en el suelo y muestran una elevada capacidad de adsorción pero en ambientes reductores el hierro reducido Fe(II) es muy soluble y no tiene capacidad de adsorber metales.

5) Formación de especies ternarias

Además de todo lo dicho, puede producirse la formación de estas especies que hacen aún más complejo el sistema. Si bien algunos ligandos acomplejantes de metales pueden disminuir la adsorción del metal, otros la aumentan por formación de complejos estables superficie-metal-ligando (complejos ternarios). Estos ligandos son capaces de acomplejar o quelatar e metal mientras que permiten bien la coordinación simultánea del metal con la superficie adsorbente o bien la coordinación del ligando orgánico con la superficie.

Formación de complejos metálicos

La formación de complejos es otro de los factores que influyen sobre los procesos de retención/movilización de metales. Como se ha tratado anteriormente, los metales pesados pueden ser adsorbidos en los constituyentes más reactivos del suelo, permaneciendo en una situación de difícil disponibilidad. Sin embargo muchos metales, que podrían aparecer como formas insolubles con los valores de pH usuales en suelos, son mantenidos en formas más solubles gracias al fenómeno de la complejación.

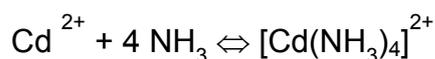
En este sentido, aunque existen complejos insolubles e inmóviles, como algunos de cobre, otros se comportan de forma contraria, transformándose de este modo algunos elementos tóxicos en formas biodisponibles.

Un complejo es el resultado de la interacción de un átomo central (un ión metálico con orbitales de valencia vacíos que puede actuar como ácido de Lewis), y una o varias bases de Lewis con pares electrónicos libres, que se conocen como agentes acomplejantes o ligandos. Esta interacción lleva a la formación de un enlace covalente coordinado o dativo. Por eso, los complejos reciben también el nombre de compuestos de coordinación.

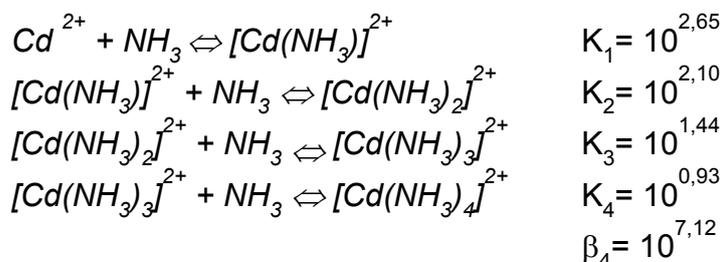
La reacción de complejación se puede representar del siguiente modo:



P.ej.



Aunque en realidad se trata de una reacción por etapas:



Qué se forme uno u otro de estos complejos dependerá de la concentración de amonio.

El átomo central (en el caso del ejemplo el Cd) debe disponer de orbitales vacíos capaces de aceptar pares de electrones. Por eso, son los metales de transición los que presentan una mayor tendencia a formar complejos, mientras que los metales del grupo 1 y 2 no forman apenas estos compuestos.

Los ligandos se coordinan con el metal formando la esfera de coordinación del complejo. El conjunto puede ser neutro, catiónico o aniónico. Los ligandos forman la primera esfera de coordinación, y los contraiones la segunda esfera de coordinación. Se pueden clasificar, los ligandos, como monodentados, bidentados,..... polidentados. Los ligandos monodentados son aquellos que poseen un solo átomo dador, y por tanto, ocupan una posición en la esfera de coordinación; los ligandos polidentados son aquellos que ocupan dos o más posiciones en la esfera de coordinación, se conocen también como ligandos quelatos.

Los quelatos son complejos en los que los ligandos pertenecen a la misma molécula o estructura molecular. Normalmente, se forma una estructura de anillo que encierra al catión metálico. En general, los ligandos quelatos forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines.

Una característica importante de muchos metales, en particular los metales de transición, es que son capaces de formar complejos de coordinación muy estables con diversos ligandos orgánicos, aniones o moléculas neutras con pares de electrones sin compartir, formando los denominados complejos organometálicos.

La estabilidad de los complejos depende de la naturaleza del ión metálico involucrado y de la naturaleza del ligando. En el primer caso, la estabilidad dependerá de la configuración electrónica (nº de electrones en los orbitales d). Si se trata de metales de la clase A o B, se puede traducir en la relación existente entre carga y tamaño del catión, especialmente en los del grupo A, en los que en general se cumple que a mayor relación (q/r) mayor será la (K) de la reacción y, por tanto, mayor estabilidad del complejo. Para los metales de clase intermedia, el orden de estabilidad sigue la serie de Irving-Williams, de modo similar a las afinidades de adsorción específica sobre la materia orgánica (fig. 7.11).

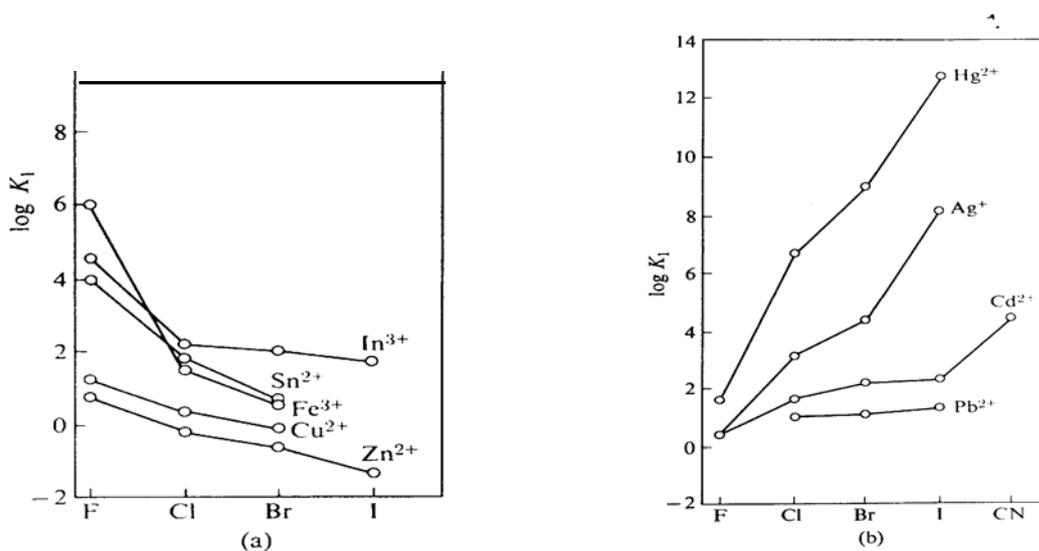


Fig.7.11. Constantes de formación de haluros complejos: (a) serie de Irving-Williams, (b) relación carga-tamaño.

De la naturaleza del ligando, también, dependerá la estabilidad de los complejos y por tanto, su formación, en concreto la estabilidad dependerá de la basicidad del ligando y del efecto quelato. Los

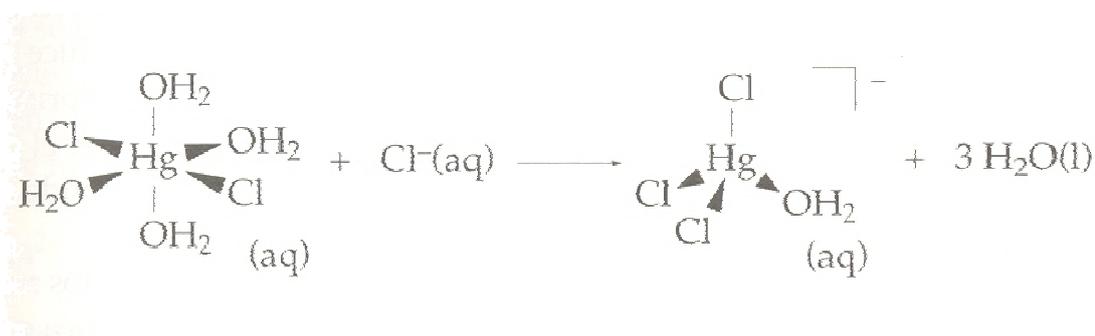
complejos serán más estables con ligandos más básicos (tabla 7.3). En cuanto, al efecto quelato, los complejos más estables son aquellos en los que las posiciones de enlace de los metales son ligandos quelatos; en bioquímica la mayor parte de las posiciones de enlace de los metales son quelatos. Cuando las constantes de formación son del orden de 10^{12} - 10^{15} , generalmente es señal de que se está en presencia del efecto quelato (tabla 7.3).

Tabla 7.3. Relación de la basicidad del ligando y la estabilidad del complejo (a) y efecto quelato (b).

a)				b)	
	Py	Im	NH ₃	Equilibrios	logβ _n
				$Ni^{2+} + 2 NH_3 = [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5.05
pKa	5,25	6,95	9,3	$[Ni(NH_3)_2]^{2+} + 2 NH_3 = [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	2.96
log	6,63	12,5	12,8	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 2 NH_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0.73
β ₄					
				$Ni^{2+} + en = [Ni(en)]^{2+}$	7.51
				$[Ni(en)]^{2+} + en = [Ni(en)_2]^{2+}$	6.35
				$[Ni(en)_2]^{2+} + en = [Ni(en)_3]^{2+}$	4.32

Finalmente, las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar el número de ligandos unidos al metal debido a las repulsiones electrostáticas existentes entre los ligandos, aunque existen excepciones como es el caso de los complejos de mercurio con cloruros ya que la reacción de formación del complejo HgCl₃ a partir del HgCl₂, está favorecida entrópicamente, con una relación entre la constante de formación del HgCl₃ frente a la constante del HgCl₂

(K_3/K_2) de 1/7. Sin embargo, la razón para este hecho es que en general los acuocomplejos son hexacoordinados, mientras que los halocompuestos son tetracoordinados. Este cambio de coordinación se produce justamente en la siguiente reacción:



Por tanto, debido a la capacidad de quelación que presenta, la presencia de materia orgánica en el medio será un factor fundamental en la formación de complejos metálicos. Tanto los ácidos húmicos como los fúlvicos son capaces de dar lugar a quelatos metálicos con constantes de formación muy elevadas, siendo estos compuestos los mayores responsables de la inmovilización de metales por parte de la materia orgánica. Los grupos funcionales de las sustancias húmicas que participan en este tipo de reacciones son: carboxílicos, fenólicos, hidróxido y, posiblemente, carboxilo y amino.

Si la disolución del suelo se encuentra muy diluida, los metales pueden encontrarse bajo la forma de compuestos orgánicos solubles. En estas condiciones, los ácidos fúlvicos, a cualquier pH, y los ácidos húmicos, a pH mayor de 6,5, pueden formar complejos metálicos estables, solubles en agua, en competencia con las reacciones de hidrólisis, que llevarían a la precipitación en forma de hidróxidos en un rango más amplio de condiciones. Debido a su capacidad para acomplejar iones metálicos mono, di, tri y tetravalentes, los ácidos

fúlvicos y, también dependiendo del pH, los húmicos, pueden atacar y degradar los minerales para formar complejos metálicos, tanto solubles como insolubles.

La solubilidad en agua de los complejos del mercurio con los ácidos fúlvicos dependerá de la magnitud de la relación metal-ácido fúlvico. Si es baja (con una relación mol a mol menor de 1), los complejos metal-ácido fúlvico son solubles en agua, pero si la relación es mayor, los complejos se vuelven insolubles (Cala Rivero, 1995). Algunos autores establecen el límite para la relación metal-ácido fúlvico en dos, si el menor que dos, se favorece la formación de complejos solubles y si es mayor que dos, se favorece la formación de complejos insolubles, que se acumularían en suelos y sedimentos (Schuster, 1991).

Los ácidos húmicos pueden formar complejos más fuertes con los iones metálicos que los fúlvicos: los valores de los $\log K$ para los complejos metal-ácido húmico varían entre 4,2 y 8,1, comparado con los valores desde 2,1 a 4,0 obtenidos para los complejos metal-ácido fúlvico, a valores de pH similares.

Además de las sustancias húmicas, existen otros productos con grupos funcionales que tienen capacidad para ceder electrones en la formación de complejos metálicos (carboxilatos, enolatos, fostatos, etc.) o con grupos funcionales con inferior afinidad pero que, ocasionalmente, pueden servir como suministradores de electrones (carbonilos, éteres, amidas, ésteres, etc.). Estos compuestos, de bajo peso molecular, capaces de solubilizar los metales por complejación, suelen proceder de exudados, de secreciones de las raíces o de los microorganismos del suelo.

Como ya hemos visto, existen ciertos factores, relacionados con los propios iones metálicos y con los ligandos, que influyen sobre la estabilidad de los complejos (la carga y dimensiones del ión metálico, las repulsiones electrostáticas existentes en los ligandos que ceden electrones, el carácter electronegativo de aquellos, etc), pero también son importantes los factores ambientales generales, tales como la temperatura, la fuerza iónica o la constante dieléctrica del medio, cuyos aumentos dan lugar a una progresiva desestabilización de los complejos. El pH tiene, también, una gran influencia sobre la estabilidad, ya que el ión H^+ puede bloquear la mayoría de los grupos capaces de ceder electrones, de forma que únicamente los complejos que presenten constantes de formación elevadas serán estables en medio con un valor de pH relativamente bajo.

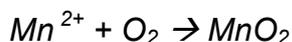
Precipitación

A bajos contenidos de metales pesados, los procesos de retención (y movilización) descritos parecen ser suficientemente importantes para mantener su solubilidad a niveles tan bajos (o favorecer su solubilidad) que no pueda tener lugar su precipitación y por tanto, los procesos de precipitación no pueden considerarse como un factor prioritario de la retención de los metales en el suelo. Sin embargo, en ocasiones, puede darse un cierto predominio de la precipitación sobre los fenómenos como la adsorción, lo que dependerá de diversos factores, como la concentración del metal en la solución del suelo, el pH, la presencia de complejos organometálicos y la existencia de pares iónicos. En concreto, pueden existir casos correspondientes a altas concentraciones del metal, generalmente relacionadas con procesos importantes de contaminación, en los que las fases sólidas precipitadas puedan determinar la solubilidad del metal.

Aunque pueden ser debidas a la presencia de iones, como los sulfuros y los fosfatos, las precipitaciones se corresponden, básicamente, con la existencia de un pH del suelo elevado, lo que da lugar a la formación de hidróxidos y de otras formas químicas insolubles. Aunque, debe tenerse en cuenta que si en medios de pH moderadamente alto se pueden formar hidróxidos insolubles, en medios muy alcalinos, puede producirse una redisolución del precipitado por formación de hidroxicomplejos.

Por tanto, la concentración de la solución del suelo va a depender de la solubilidad de las formas salinas del metal. Este fenómeno comprende dos aspectos diferentes: uno termodinámico, ya que al estar el sistema en equilibrio, debe existir una concentración determinada en la solución, y otro cinético que se refiere a la intensidad de la precipitación y de la disolución. Las reacciones de precipitación/disolución están sujetas a limitaciones cinéticas, por lo que es posible la formación de compuestos termodinámicamente inestables que permanezcan bajo estado metaestable durante largos periodos de tiempo, mientras que la fase considera estable se encuentra en proporciones muy pequeñas o no llegue a formarse. En muchas ocasiones, sobre todo en ambientes contaminados, distintas fases sólidas pueden controlar la concentración de un elemento en la disolución del suelo, pudiendo existir varios procesos y cinéticas de equilibrio.

La solubilidad de los sólidos depende, entre otros factores, del contenido en O_2 , del pH y de la presión parcial de CO_2 . Así, en suelos que posean buena aireación, ciertos iones de metales como el hierro y el manganeso, se oxidan formando los correspondientes óxidos insolubles:



En general, la solubilidad de los metales pesados en suelos decrece con el aumento del pH. Por esta razón, cuando se realiza un vertido al suelo (aguas o lodos residuales), la concentración y movilidad de los metales pesados se altera más de lo que cabría suponer si sólo actuara el simple contenido de metales del vertido. Si el pH del suelo desciende, aparece en la solución del suelo una concentración de algunos metales, como el Zn o el Cu, muy superior a la que tendría que producirse. Debido a esto, la peligrosidad de los vertidos resulta especialmente elevada cuando éstos se realizan en suelos ácidos.

Acción de los organismos del suelo

Los metales presentes en un suelo pueden sufrir diversas transformaciones por parte de los microorganismos existentes. La asimilación de los metales por los microorganismos depende de su naturaleza química. Así, algunos organismos pueden elaborar productos con capacidad para formar complejos metálicos, incorporar ciertos elementos metálicos en quistes, etc., eliminándolos del medio o transformándolos mediante reacciones químicas.

Entre este tipo de procesos, la metilación de metales, es el que presenta una mayor trascendencia. En general, los microorganismos pueden dar lugar a reacciones entre iones metálicos y determinadas sustancias orgánicas naturales, para formar compuestos organometálicos, es decir, compuestos que contienen un enlace carbón-metal. En esta situación, las propiedades fisicoquímicas del metal cambian radicalmente. Estos compuestos suelen ser muy

liposolubles, con lo que atraviesan con facilidad membranas biológicas y, en particular, la piel.

Los metales que presentan una mayor tendencia a experimentar procesos de biometilación son el mercurio, el plomo, el arsénico y el cromo.

La metilación del mercurio está asociada al metabolismo bacteriano. Bajo condiciones anaerobias y a un pH de 7, existen microorganismos específicos que metabolizan el mercurio elemental para dar lugar a mono y dimetilmercurio y, en ocasiones, a fenilmercurio, sustancias muy tóxicas, muy solubles y de elevada volatilidad.

Solución del suelo

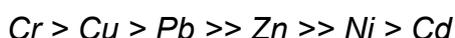
Como se ha expuesto, cuando un contaminante entra en el suelo puede ser neutralizado, degradado o adsorbido por procesos de adsorción específica o cambio iónico, complejoado o precipitado. La salida del sistema puede ser por volatilización, extracción por las cosechas, drenaje o procesos de erosión. Como resultado final se produce la retención o movilización de sustancias, de manera que el suelo actúa como sumidero o como fuente.

Es pues, la solución del suelo quien mejor puede indicar la movilidad de los elementos contaminantes en el interior del perfil y su disponibilidad y, por tanto, son muchos los estudios realizados sobre la solución del suelo.

González Huecas *et al.* (2003) estudiaron la solución del suelo obtenida por desplazamiento en columnas rellenas con suelos contaminados utilizando una mezcla de metales. Los suelos ensayados eran de naturaleza calcárea clasificados como Fluvisoles calcáricos.

Cinco de las columnas correspondieron a horizontes superficiales con altos contenidos en carbono orgánico (36,4-195,9 g/Kg), las otras cinco columnas a horizontes subyacentes con menor contenido en carbono orgánico (4,5-20,6 g/Kg). La textura de todas las muestras era gruesa, tipo arenosa-franca y franco-arenosa en los horizontes superficiales y arenosa en los horizontes de transición. Los metales (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) se añadieron al sistema experimental de columnas en forma soluble (como cloruros o nitratos en una disolución a igual concentración –350 mg/Kg-) y fueron rápidamente retenidos, con porcentajes de adsorción superiores al 90 %.

A pesar de los bajos porcentajes de lixiviación de todos los metales, se comprobó que existían comportamientos diferentes en los procesos de lavado de cada uno de ellos. El Cr, Cu y Pb fueron los metales más fuertemente retenidos, probablemente mediante adsorciones específicas. Por el contrario, los contenidos lixiviados de Cd fueron mayores en todos los extractos analizados, llegando a alcanzar valores medios próximos al 4 %. Como resultado del conjunto de interacciones entre los metales pesados y los distintos constituyentes del suelo, se apreció una secuencia de biodisponibilidad en el siguiente orden creciente:



Se distinguieron tres comportamientos diferentes: el Cr, Cu y Pb quedan muy retenidos por la matriz del suelo, presentando muy baja disponibilidad; Ni y Cd tuvieron una baja adsorción y una elevada disponibilidad; y el Zn tuvo un comportamiento intermedio.

Los suelos procedentes de la propia Plana de Castellón también fueron sometidos a estudios similares pero en lugar de columnas, la solución del suelo y las características de adsorción y movilización de

los metales (Cd, Cr, Cu, Pb y Zn) se ensayaron utilizando suspensiones de suelo en disoluciones de metales con diferentes concentraciones (Escrig y Morell, 1996). Se utilizaron tres suelos obtenidos a diferentes profundidades (5-10 cm, 100-125 cm y 175-220 cm) con un % de materia orgánica menor cuanto más profundo era el perfil (2,86; 0,31 y 0,15) y un % de arcilla que variaba desde 2 a 24 (24, 18, 2). Los resultados obtenidos indicaron que el Cd, Cr, Cu, Pb y Zn sufren importantes procesos de adsorción.

Además se estudió la velocidad de migración a través de estos suelos, considerando la velocidad de transporte de un soluto respecto a la velocidad de flujo del agua, que se supone constante. De este modo, la velocidad relativa de un metal en el suelo se estimó a partir de los valores de la densidad aparente del suelo (ρ), el contenido de agua en los poros del suelo (θ), la concentración en equilibrio del soluto en disolución y de los coeficientes de adsorción obtenidos a partir de las experiencias realizadas en batch. En todos los casos, la velocidad de Cd, Cu, Pb y Zn en relación con la del agua, es inferior al 0,04. Si se toma como valor medio de la velocidad de infiltración del agua 1,8 cm/día, que se obtuvo como valor medio a partir de los valores determinados en distintos niveles del suelo mediante experiencias con trazador (KBr), los metales estudiados tendrían una velocidad media de migración $< 0,3$ cm/año (Escrig y Morell, 1996).

7.3. El mercurio

7.3.1. Introducción

El mercurio y su mineral principal, el cinabrio, son conocidos y utilizados desde tiempos remotos. Sus propiedades físicas y químicas lo convierten en un metal valioso para el uso en aplicaciones científicas e industriales. Lo podemos encontrar en estado líquido a temperatura ambiente y es el único que aparece en forma gaseosa en la naturaleza. Además, muchos metales se disuelven en mercurio para formar amalgamas (aleaciones), principal razón por la cual se ha utilizado desde antiguo.

En el desarrollo de sus primeras culturas, pueblos como China, Egipto y Asiria ya conocían la existencia del cinabrio y su aplicación como pintura en forma de berbellón (polvo de cinabrio). Varias referencias aseguran que en China, hacia el año 1200 a.C., se extraía mercurio en las minas de Kwichan. Los fenicios, 700 años antes de la era cristiana, utilizaban el mercurio para extraer y purificar el oro. En la India, existía la creencia de que el mercurio tenía propiedades afrodisíacas y como tal fue utilizado en ese país. Los incas también conocían el cinabrio (al que denominaban “Ilampi”) y lo utilizaban como pintura. En Egipto, el mercurio fue empleado a partir de la XVIII-XIX dinastía faraónica (1600-1500 a.C.) como lo prueba el hecho de haber encontrado mercurio líquido en una vasija funeraria de dicha época. Los griegos y los romanos también utilizaron el cinabrio como pintura y algunos de sus más renombrados médicos, Hipócrates por ejemplo, lo utilizaron en forma de unguento al no considerarlo tóxico por vía dérmica. Más adelante, Plinio el Joven relató los efectos devastadores que este metal tenía sobre los esclavos de las minas de mercurio, como lo demostraba el hecho de que la esperanza de vida de estas

personas estaba en seis meses. Plinio distingue entre el mineral mercurio “argemtum vivum” y el mercurio destilado del cinabrio “hidrargirium”. La mina de Almadén fue uno de los principales suministradores del imperio, que utilizaba el metal en la recuperación de la plata y el oro.

La alquimia, rama de la filosofía natural que nació en el oriente helenístico hacia el siglo I de nuestra era con el objetivo primordial de hallar el proceso natural que permitiera transformar los metales en oro y que se desarrolló principalmente durante la Edad Media, utilizó en esta época el mercurio con singular trascendencia. La dualidad mercurio-azufre como principio formativo de los metales fue aceptada por los alquimistas árabes y posteriormente medievales.

De este modo, el mercurio ha sido conocido y utilizado desde antiguo por diversas culturas a lo largo y ancho de todo el mundo. Sin embargo, su consumo hasta finales del siglo XV fue escaso, casi exclusivamente como bermellón para la fabricación de pinturas y en medicina. Quien dio el primer impulso para el gran consumo del mercurio fue Bartolomé Medina, al poner a punto en 1557 el método del “Beneficio del Patio” para la amalgamación en frío de los minerales de plata. A partir de este momento las aplicaciones del mercurio empezaron a multiplicarse. Así Paracelso, en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis, Torricelli lo utilizó como barómetro en 1643 o, en 1720, Fahrenheit en su termómetro.

7.3.2. Propiedades químicas

El mercurio se genera de manera natural en el medio ambiente y se da en gran variedad de formas. Como ya se ha comentado, la forma principal de mercurio en la naturaleza es el cinabrio (HgS), que

constituye la mena principal para la obtención de este metal. Otras formas minerales incluyen la corderoita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$), la livingstonita (HgSb_4S_8), y formas supergénicas, como el mercurio nativo (Hg^0), el calomelano (HgCl_2), y la schuetteita ($\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$).



Fig. 7.12. Cinabrio (izquierda) y schuetteita (mineral amarillo, derecha).

En su forma pura se le conoce como mercurio “elemental” o “metálico” ($\text{Hg}(0)$ o Hg^0). Rara vez, sin embargo, se le encuentra en su forma pura como metal líquido, sino formando parte de diferentes compuestos y sales inorgánicas.

El mercurio tiene un número atómico de 80, un peso atómico de 200,59 una temperatura de fusión de $-38,87^\circ\text{C}$ (la más baja de todos los metales) y una temperatura de ebullición de $356,58^\circ\text{C}$. El mercurio elemental es un metal de coloración blanca-plateada y líquido a temperatura y presión ambiente. A 20°C su gravedad específica es de 13,456 y la presión de vapor 0,16 Pa. Así pues, si no está encapsulado, el mercurio metálico se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio. La atmósfera saturada a 20°C contiene aproximadamente 15 mg/m^3 , valor 300 veces superior que la concentración ocupacional (en aire) máxima puntual permitida ($0,05 \text{ mg/m}^3$) o 1000 veces superior al nivel de exposición continua ($0,015 \text{ mg/m}^3$) (Gaona Martínez, 2004).

Los vapores de mercurio son incoloros e inodoros. La mayoría del mercurio que se encuentra en la atmósfera es mercurio elemental en forma gaseosa. De hecho, el mercurio elemental se puede clasificar como atmófilo ya que es transportado por el aire mejor que por el agua. En el agua tiene cierta solubilidad pero principalmente se ioniza para dar otro tipo de compuestos.

El mercurio tiene tres estados de oxidación estables: Hg^0 (metálico), Hg_2^{2+} (mercurioso) y Hg^{2+} (mercúrico), siendo sus propiedades muy diferentes. Las formas mercúricas y mercuriosas pueden formar un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos, aunque la forma mercuriosa es raramente estable bajo condiciones ambientales convencionales y es la forma mercúrica la que da lugar a un gran número de compuestos estables.

A diferencia de la mayoría de los metales, el mercurio tiende a formar uniones covalentes, más que iónicas. La mayor parte del mercurio presente en el medio ambiente, exceptuando la atmósfera, se encuentra en forma de sales mercúricas inorgánicas y compuestos organomercuriales (caracterizados por la presencia de un enlace covalente C-Hg). Los compuestos más comunes en el medio son: las especies inorgánicas de Hg(II), HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgS ; los compuestos de metilmercurio CH_3HgCl y CH_3HgOH ; y, en menores proporciones, otros organomercuriales como dimetilmercurio o fenilmercurio (Gaona Martínez, 2004).

La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro de mercurio, que es rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz. Algunas sales de mercurio (como el HgCl_2) son lo bastante volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y la reactividad

química de estos gases inorgánicos (divalentes) de mercurio hacen que su deposición en la atmósfera sea mucho más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental (UN, 2002).

Como ya se ha comentado, el ión mercurioso (Hg_2^{2+}) no es muy común en el medio ambiente pero puede formar compuestos con haluros de la forma Hg_2X_2 , donde X puede ser Cl^- , I^- o Br^- , estos compuestos son insolubles y no se conocen óxidos o hidróxidos (UJI, 1999).

El ión mercúrico puede formar óxido de mercurio (HgO) o hidróxidos por hidrólisis del metal para dar HgOH^- o $\text{Hg}(\text{OH})_2$, también existen haluros, pero éstos, a diferencia de los mercuriosos, suelen ser muy solubles. Entre los cloruros, el HgCl_2 es el más común aunque dependiendo de las concentraciones podemos tener pequeñas cantidades de HgCl^+ , HgCl_3^- o HgCl_4^{2-} . El HgI_2 es menos soluble y en aguas salinas también se pueden tener iones complejos como HgI_4^{2-} . Con azufre se forma el HgS , sólido, muy común en el medio ambiente y muy insoluble. No obstante, al igual que con los haluros, se pueden encontrar iones complejos en solución tales como el HgS_2^{2-} y en solución ácida pueden existir complejos sulfhídricos del tipo $\text{Hg}(\text{SH}^-)$ (ITGE-Generalitat Valenciana, 1991).

Cuando el mercurio se combina con el carbono, se forman compuestos orgánicos de mercurio u organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio (el dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio, etc.) pero el más conocido de todos es el metilmercurio. Al igual que los compuestos inorgánicos, el metilmercurio y, también, el fenilmercurio, existen como sales (por

ejemplo, el anterior CH_3HgCl –cloruro de metilmercurio- o el acetato de fenilmercurio). Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio o fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido incoloro.

El término 'metilmercurio' se emplea habitualmente como término genérico para describir los compuestos de (mono) metilmercurio. En realidad, el metilmercurio no es un compuesto en si mismo sino un catión, el CH_3Hg^+ , que forma parte de los compuestos de metilmercurio, habitualmente, sales de metilmercurio. El dimetilmercurio es uno de los compuestos de metilmercurio que no es una sal. El catión metilmercurio está normalmente asociado o bien a un anión simple, como un cloruro (Cl^-), o a una molécula más grande (por ejemplo, una proteína) con cargas positivas y negativas. El catión metilmercurio es la forma más tóxica de mercurio, capaz de inhibir el desarrollo cerebral del feto y que resulta en cambios en el comportamiento y en reducciones de las capacidades cognitiva y motriz.

Se trata, además, del compuesto orgánico más común que generan los microorganismos u otros procesos naturales a partir de diferentes formas de mercurio. El proceso que origina los compuestos orgánicos se denomina metilación, este proceso se da en el medio ambiente a partir de mercurio inorgánico y a veces suele estar implicada la acción de varios tipos de bacterias, entre ellas las bacterias reductoras de sulfatos (procesos bióticos) pero también puede producirse por procesos químicos que no implican organismos vivos (procesos abióticos). Sin embargo, se suele considerar que la metilación se debe sobre todo a procesos bióticos. Del mismo modo, puede ocurrir tanto en condiciones aerobias como anaerobias, aunque

estas últimas son las más favorables. Los factores que influyen en la formación de CH_3^+ son varios y entre ellos podemos citar la cantidad de oxígeno disuelto presente, la concentración de S^{2-} , el pH, la presencia de arcillas o de materia orgánica, la presencia de bacterias y las condiciones redox. Así por ejemplo, se ha observado que en láminas profundas de aguas superficiales o sedimentos hay una mayor producción de metilmercurio, y para concentraciones constantes de mercurio la producción de CH_3^+ aumenta con el incremento de la concentración de S^{2-} y cae cuando la proporción de S^{2-} es considerablemente alta. Esto hace pensar que para altas concentraciones de S^{2-} , el mercurio puede precipitar como HgS quedando aislado para la metilación, mientras que para concentraciones de S^{2-} más bajas, las condiciones pueden ser óptimas para que se forme metilmercurio. Otro factor como el pH ácido favorece la producción de metilmercurio, importante en zonas afectadas por lluvia ácida (UJI, 1999).

Los compuestos orgánicos son muy importantes a causa de su abundancia y de su alta toxicidad. En comparación con los complejos inorgánicos, el mercurio tiene constantes de estabilidad muy altas con ligandos orgánicos, lo que explica que estas especies persistan en el medio. Además, son muy peligrosos ya que pueden acumularse en los organismos (bioacumulación y biomagnificación). De hecho, aunque la proporción de metilmercurio con respecto al mercurio total oscila entre el 1-2% en los medios acuáticos, en los peces puede superar el 80% (UJI, 1999).

En la fase acuosa, los compuestos orgánicos de mercurio suelen permanecer como moléculas no disociadas, dando lugar a valores bajos de solubilidad. La mayoría de organomercuriales no son solubles

y no reaccionan con ácidos y bases débiles, aunque el CH_3HgOH es muy soluble debido a la gran capacidad del grupo hidroxilo para formar puentes de hidrógeno (Gaona Martínez, 2004). Por otro lado, las especies mercúricas inorgánicas presentan una gran variedad de solubilidades, como ya se ha comentado, el HgCl_2 es muy soluble en agua, mientras que el HgS es prácticamente inerte debido a la gran afinidad del mercurio por el azufre (Gaona Martínez, 2004).

7.3.3. El ciclo del mercurio

Debido a sus propiedades químicas, el mercurio se mueve a través de los diferentes compartimentos medioambientales, posiblemente cambiando de especie y estado durante este proceso. Al igual que otros elementos, como el nitrógeno, este movimiento se puede conceptuar como un ciclo. Se define el ciclo del mercurio, como el flujo continuo de mercurio entre atmósfera, tierra y agua. Este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final. En cualquier punto de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de:

- el ciclo global natural
- el ciclo global perturbado por la actividad humana
- las fuentes regionales de mercurio
- las fuentes locales de mercurio.

El mercurio es liberado de forma natural al medio en mayor o menor cantidad dependiendo de las condiciones geológicas de cada lugar. Las variaciones dependen no sólo de una escala planetaria con las diferentes emisiones entre las distintas zonas tectónicas, sino que a escala local y en cuestión de metros las variaciones del sustrato

litológico o de las estructuras presentes, tales como fallas, diques, mineralizaciones, etc, pueden provocar importantes diferencias en las concentraciones de mercurio del medio. Una vez que el mercurio es liberado al medio puede sufrir una gran variedad de reacciones que hacen que aparezca en gran cantidad de compuestos y estados.

Las cifras que se manejan cuando se caracteriza el ciclo global del mercurio difieren de unos autores a otros de forma significativa, sin embargo se considera que los océanos son, con diferencia, la mayor reserva de mercurio con alrededor de 10^{17} g de mercurio (EPA, 1997). Los suelos y los sedimentos contendrían 10^{13} g; la biosfera, principalmente en forma de biota terrestre, 10^{11} g; 10^8 g la atmósfera y 10^7 g las aguas terrestres (Gaona Martínez, 2004). En este balance quedaría excluido el mercurio presente en minas y otras reservas subterráneas.

La tasa de incremento de Hg en la atmósfera tiene un interés medioambiental considerable y está recibiendo un intenso análisis. La cuantificación de la concentración del mercurio preindustrial y por tanto de la emisión de mercurio antropogénico se hace difícil debido a la gran movilidad del mercurio dentro de su ciclo. Desde la comunidad científica se arrojan una gran cantidad de datos muchos de ellos no demasiado coincidentes entre sí. Se estima que entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tiene como origen fuentes antropogénicas (Gaona Martínez, 2004; EPA, 1997) y que, aproximadamente, dos tercios de la producción total de Hg se ha producido durante el siglo XX (MAYASA, 2001). Por otro lado, estudios recientes indican que de las aproximadamente 200.000 toneladas de mercurio emitidas a la atmósfera desde 1890, el 95% se encuentra en

suelos terrestres, alrededor de un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera (Gaona Martínez, 2004, EPA, 1997).

En lagos suecos se comparó el contenido en mercurio en las capas superficiales de sedimentos y en aquellas asociadas a la época preindustrial y se encontró que en los primeros el contenido en mercurio es de dos a cinco veces mayor. En lagos de Minnesota y Wisconsin se ha calculado que la tasa de deposición anual para el mercurio ha aumentado de tres a cuatro veces desde la época preindustrial (EPA, 1997). En lagos de Alaska se ha detectado un incremento pero de menor magnitud.

Por tanto, la carga del mercurio atmosférico ha aumentado sustancialmente desde el siglo pasado, inicio de la actividad industrial. Sin embargo, existe cierta duda sobre si en la actualidad los niveles atmosféricos del mercurio están aumentando, disminuyendo o se encuentran estables. Hay indicios de que esta tendencia se ha invertido en los últimos años y que se ha producido un descenso del 20 al 50% durante los primeros años de la década de 1990 (MAYASA, 2001). Este descenso se atribuye a las prácticas de reducción de la contaminación sobre diversas fuentes de combustión y a la reducción del uso industrial del Hg.

7.3.4. El mercurio en la atmósfera

Del total de emisiones antropogénicas se considera que la mitad entra en el ciclo atmosférico global, mientras que el resto forma parte del ciclo regional y local, depositándose del 5% al 10% de las emisiones de Hg en un radio de 100 Km desde la fuente emisora, y el resto se depositará a escala regional (EPA, 1997).

Los procesos que definen el transporte y destino del mercurio en la atmósfera son básicamente las emisiones, la transformación, el transporte y la deposición.

La emisión puede tener como origen procesos naturales y antropogénicos. Entre los primeros, se encuentra la volatilización del mercurio desde medios acuáticos y marinos, la volatilización a partir de la vegetación, la liberación de gases de materiales geológicos y las emisiones volcánicas. Es importante remarcar que las emisiones naturales de mercurio tienen lugar, principalmente, en forma de mercurio elemental, aunque los fuegos forestales y otras emisiones naturales de alta temperatura probablemente emiten tanto Hg parcialmente oxidado como formas de Hg particuladas y gaseosas. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas están dominadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio, pudiendo darse tanto en forma gaseosa (Hg^0 u otras formas oxidadas) como en forma particulada. En este último, el mercurio suele encontrarse en alguna de sus formas oxidadas.

Las especies de Hg antropogénico emitidas al medioambiente dependen de la naturaleza de la fuente de emisión, fundamentalmente, del combustible empleado (carbón, gasolina, residuos sólidos urbanos), la temperatura de operación y los sistemas de limpieza del gas producido. La mayoría de los compuestos de Hg son inestables a temperaturas mayores de 700-800 °C y se descomponen para formar Hg^0 . Por tanto, a las altas temperaturas encontradas en las cámaras de combustión (>800°C), prácticamente todo el mercurio se encontrará en forma de Hg^0 y será evaporado en los gases. El mercurio remanente en las cenizas se ha estimado en menos del 2 % en el carbón y, aproximadamente, del 4 % en la incineración de residuos (Higueras y

Oyarzun, página web). Sin embargo, el Hg^0 puede ser oxidado por el HCl u O_2 en presencia del hollín u otras superficies (EPA, 1997).

En general, se estima que más del 50% del mercurio total del aire esta en forma elemental, más del 90% según algunos autores (MAYASA, 2001), apareciendo un bajo porcentaje asociado a partículas, cantidades traza de mercurio orgánico, y el resto en forma de compuestos divalentes en estado gaseoso (UJI, 1999; MAYASA, 2001). La relación de partículas, principalmente compuestos inorgánicos de Hg(II) , a Hg total es del 0,5 % (MAYASA, 2001).

Una vez liberado a la atmósfera, el mercurio se transforma y circula hasta que se deposita casi exclusivamente como Hg^{2+} . Por tanto, la transformación de Hg(0)(g) a Hg(II)(aq) y Hg(II)(p) en las gotas de agua presentes en las nubes sería el mecanismo más probable a través del cual el Hg(0) de la atmósfera puede pasar al suelo y al agua, y por tanto se trata de un mecanismo esencial ya que, aunque es posible que la deposición vía seca del Hg(0) pueda producirse, favorecida por el ozono y ciertos radicales libres, y teniendo lugar sobre superficies húmedas (25), no sería susceptible a ninguno de los principales mecanismos de deposición seca, a la vez que por presentar una muy baja solubilidad en agua, tampoco se favorecería la deposición húmeda.

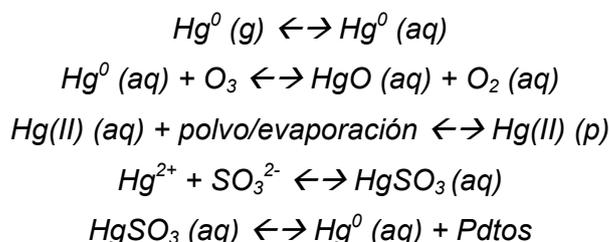
Por tanto, el Hg(0) emitido puede ser eliminado a escala local o regional a medida que se convierte en Hg(II) por oxidación y parte, también, puede ser absorbido directamente por el follaje. La mayoría del Hg(0) que no se oxida continuará en la atmósfera, pudiendo recorrer largas distancias debido a su baja solubilidad en agua.

En general, el Hg(II) emitido en origen, se depositará a escala local y regional a medida que los procesos de deposición húmeda actúen. La deposición seca, que se define como la deposición en

ausencia de precipitación, también participará en la eliminación del Hg(II).

La deposición a escala local y regional dependerá de las características de las emisiones, sobre todo de la forma en la que el mercurio se libere y, también, de las características meteorológicas y topográficas. Por ejemplo, la velocidad de la deposición en determinados lugares puede estar ligada a la trayectoria del viento o al volumen de las precipitaciones (EPA, 1997).

En la fase acuosa (gotitas de agua en las nubes) tiene lugar la oxidación de mercurio elemental a mercurio divalente y, también, la reducción del mercurio divalente a mercurio elemental. Las reacciones más importantes en este proceso son la oxidación del mercurio elemental con ozono, y la reducción de mercurio divalente por medio del sulfito (SO_3^{2-}) o bien, la complejación del mercurio divalente con hollín para formar el mercurio divalente particulado:



La química atmosférica del mercurio involucra, por tanto, varias interacciones: reacciones en fase gaseosa, reacciones en fase acuosa, partición de las especies de mercurio (elemental y oxidado) entre las fases gaseosa y sólida, la partición entre las fases gas y la acuosa, y la partición entre las fases sólida y acuosa de la materia particulada.

Aunque el Hg(II) producido por el ozono pueda ser devuelto a la forma Hg(0) a partir de la reacción con sulfito, la segunda de las

reacciones tiene una cinética mucho más rápida por lo que el resultado final es la acumulación de Hg(II) y será la principal reacción que controle el movimiento del mercurio elemental en la atmósfera, ya que conllevaría la mayor solubilidad que presentan los compuestos de Hg oxidados (HgO y HgCl_2) en las gotas de agua de las nubes, así como su menor volatilidad (más susceptibles a unirse a partículas) y, por tanto, una velocidad de deposición más alta (tanto por vía seca como húmeda o unido a partículas). La concentración de Hg(II)(aq) puede expresarse en función de la concentración de $\text{Hg}^0(\text{g})$, $\text{O}_3(\text{g})$, H^+ y $\text{SO}_2(\text{g})$ (éstos dos últimos controlan la formación del ión sulfito). El paso del mercurio elemental de la fase gaseosa a la líquida depende de la concentración de éste en su forma gaseosa en la atmósfera y de la Ley de Henry.

Deposición del mercurio

El Hg(II)(aq) producido podría ser susceptible de ser eliminado de la atmósfera vía deposición seca, vía húmeda o como se indica en la tercera reacción, puede transformarse en su forma particular, ya que la concentración de hollín suele ser mayor que la del propio mercurio. Además, los átomos de azufre en la matriz del hollín se puedan unir fuertemente al Hg(II)(aq) . El Hg(II)(p) resultante puede entonces ser eliminado de la atmósfera por deposición húmeda (si la partícula todavía está asociada a la gota) o por medio, de la deposición seca (después de la evaporación de las gotas de las nubes) (EPA, 1997).

Por tanto, el mercurio divalente, tanto en forma gaseosa como en forma de partícula, puede sufrir una deposición por vía seca, en una tasa significativa, cuando las concentraciones de estas especies mercúricas sean apreciables (EPA, 1997). La velocidad de deposición

del Hg(p) depende de las condiciones atmosféricas y del tamaño de las partículas, pero siempre será menor que la velocidad de deposición del Hg(II)(g).

En contraste, el Hg⁰(g) no será susceptible de entrar a formar parte, de modo significativo, en los procesos de deposición directa en la superficie terrestre, debido a su, relativamente, alta presión de vapor y a su baja solubilidad. Una forma de deposición de mercurio elemental puede ser la adsorción por medio de las hojas de las plantas, a través del intercambio gaseoso que se produce en la superficie folicular, seguido de la asimilación en el interior de la hoja durante las horas de luz (EPA, 1997). Este proceso no ocurriría en una única dirección sino que, a bajas concentraciones, la vegetación puede funcionar como una fuente del mercurio elemental hacia la atmósfera, convirtiéndose en una superficie de intercambio dinámico, que pueden funcionar como fuente o como sumidero, dependiendo de la concentración de mercurio, la temperatura de las hojas, las condiciones de las hojas (húmedas frente a secas) y el nivel de oxidantes atmosféricos (EPA, 1997).

En cualquier caso, estos procesos son de escasa entidad y en estudios de especiación de suelos contaminados con Hg, procedente de plantas de la industria del cloro-álcali, no se encontró Hg elemental a pesar de ser éste el compuesto principal en las emisiones (Biester, *et al.*, 2002).

La transformación de Hg⁰(g) a Hg(II) (g) sería el mecanismo fundamental a escala global, mientras que la deposición directa del Hg(II) antropogénico es el más importante a escala local.

El Hg(II)(g) se depositará de forma más rápida después de su liberación que el Hg(II)(p), asumiendo que la mayor parte de la materia particular presenta un diámetro menor que 1 µm de diámetro (EPA,

1997). El tiempo de residencia variará, por tanto, bastante en función de la forma en la que se encuentre. Así, se ha considerado que el Hg(0) tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el mercurio oxidado (Hg(II)) tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, depositándose con relativa facilidad, tanto por vía húmeda como por vía seca, localmente (en 100 Km) o regionalmente (entre 100-2.000 Km de la fuente).

Sin embargo, estudios recientes sobre la cinética de las reacciones de Hg(0) (g) con radicales hidroxilos y halógenos han mostrado que la oxidación del mercurio elemental ocurre de forma relativamente más rápida, y se considera que el tiempo de permanencia debería reducirse a pocos meses (en lugar de un año). Esto podría explicar la disminución (más rápida de lo esperado) de Hg(0) y ozono, que coincide con altas concentraciones de halógenos, en varias regiones árticas y subárticas.

El depósito mediante las precipitaciones atmosféricas, se considera que es el proceso principal de eliminación de Hg en la atmósfera y que la fracción mayor de Hg total en las precipitaciones está asociada con las partículas, al menos en áreas urbanas e industriales (MAYASA, 2001). La fracción de partículas en las precipitaciones varía entre menos del 10 % en lugares remotos a más del 90 % en lugares contaminados. En agua de lluvia, las concentraciones de fondo medias de mercurio total oscilan entre 1 y 20 ng/L y pueden alcanzar los 100 ng/L e incluso 1140 ng/L (medida en un complejo industrial de Alemania). El metilmercurio está presente en las precipitaciones en concentraciones del orden del 5 % del Hg total (concentraciones de fondo de 0,05 a 0,6 ng/L).

Una vez depositado el mercurio puede volver a la atmósfera, por reducción del Hg(II) como Hg⁰. En estudios realizados sobre el Hg emitido por plantas de cloro álcali se estableció que hasta un 25 % del Hg depositado en los suelos cercanos a estas industrias se reemitía en un período de tiempo corto (Biestler, *et al.*, 2002). En cualquier caso, el intercambio gaseoso en cualquier interfase está dirigido por un gradiente de concentración. Dado que muchas masas de agua pueden estar supersaturadas en Hg en comparación con la atmósfera, se han encontrado flujos de evasión de las aguas al aire. Para los suelos, parece apropiado proponer la existencia de un “punto de compensación”, de modo, que por debajo de una cierta concentración en Hg⁰ tienden a absorber Hg y por encima de ella se emite Hg. Un concepto similar al que se ha considerado para la vegetación (MAYASA, 2001).

Otras propiedades cuyos gradientes influyen en la transferencia de Hg a través de los límites aire-superficie son la temperatura, la presión, la humedad y el pH. Los suelos emiten, por ejemplo, más Hg en estado húmedo, la vaporización del mercurio se duplica al aumentar en 10°C la temperatura y la saturación del aire aumenta logarítmicamente con el aumento de la temperatura produciéndose cambios en las concentraciones de este metal por efecto de las variaciones estacionales, diarias y latitudinales (UJI, 1999). Además, cualquier condición que favorezca la conversión de las formas oxidadas del Hg(II) a especies de Hg volátil, como la luz solar (reacción fotolítica de Hg²⁺ a Hg⁰) y la actividad bacteriana, incrementan los flujos de Hg a la atmósfera. También, los procesos que aceleran el transporte a través de la capa límite (viento, turbulencias, olas), incrementan el flujo de Hg. En cuanto al pH, se ha observado que los valores de pH altos también

favorecen la reducción del Hg(II) y su emisión a la atmósfera (Lacerda *et al.*, 2003).

Del mismo modo, cualquier mecanismo que estabilice el Hg(II) en el suelo o en el agua, va a impedir su paso a la atmósfera. Una vez que el mercurio se ha depositado en el suelo o ha entrado en las masas de agua, puede sufrir una gran variedad de reacciones. El Hg²⁺ puede, como ya hemos visto, volatilizarse de nuevo a la atmósfera, formar complejos, ser retenido por adsorción, sufrir metilación a mono o dimetilmercurio, etc. En este último caso, la forma dimetil probablemente desgasifica a la atmósfera, mientras que la forma metil tiende a acumularse en los organismos acuáticos.

Se considera que el transporte y depósito atmosférico es una fuente muy importante en la contaminación por Hg de las masas de aguas distantes de las fuentes de contaminación puntuales, siendo la mayor fuente de mercurio en muchos ecosistemas acuáticos, particularmente en regiones remotas del hemisferio norte.

7.3.5. El mercurio en la fase acuosa

El mercurio puede entrar en el dominio de las aguas terrestres por diferentes vías. Puede ser depositado directamente desde la atmósfera sobre los cuerpos de agua, puede provenir del lavado y arrastre del mercurio desde el suelo y fases minerales a las aguas subterráneas, proceder de vertidos directos o indirectos, etc.

A pesar de que los coeficientes de partición de sedimento o suelo sobre el agua, K_d , son claramente favorables a la permanencia del Hg en la fase sólida (tabla 7.4), el mercurio entrará en el sistema acuoso.

Tabla 7.4. Coeficiente de partición suelo-agua (K_d), sedimento-agua (K_{db}), materia en suspensión-agua (K_{dw}) (EPA, 1997)

Compuesto	K_d medio (ml/g)	Rango K_d
Hg ⁰	1000	--
Hg(II)	58.000	24.000-270.000
Metilmercurio	7.000	2.700-31.000
Compuesto	K_{db} medio (ml/g)	Rango K_{db}
Hg ⁰	3.000	--
Hg(II)	50.000	16.000-990.000
Metilmercurio	3.000	2.200-7.800
Compuesto	K_{dw} medio (ml/g)	Rango K_{dw}
Hg ⁰	1.000	--
Hg(II)	100.000	1.380-270.000
Metilmercurio	100.000	94.000-250.000

El mercurio puede cambiar de especie química en el agua, ya que puede precipitar, solubilizarse, oxidarse, reducirse, etc. A las diversas formas de mercurio existentes, como el vapor de mercurio elemental, metilmercurio o cloruro de mercurio, se las conoce como “especies”. La especiación es el término que se suele usar para representar la distribución de una determinada cantidad de mercurio entre diversas especies. Según la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), la especiación química es la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real, de manera que la suma de todas esas especies debe corresponder al contenido total del elemento en la muestra estudiada. Por tanto, conocer la especiación de un determinado elemento en el medio natural, se convierte en una

labor difícil. Sin embargo, conocer las especies de un elemento es fundamental, si no imprescindible, en estudios ecológicos-medioambientales y de evaluación de riesgo ya que no todas las formas de un determinado contaminante tienen los mismos efectos sobre el ecosistema y no será suficiente saber cuanto mercurio, cuanto plomo o cuanto azufre contiene un suelo o un agua, sino que sería necesario saber también en que forma química se encuentran. A continuación se van a presentar los aspectos de la físico-química de los principales sistemas experimentales mediante los que se abordan los trabajos de especiación del mercurio.

1) Especiación química del mercurio en fase acuosa

La especiación química del mercurio en fase acuosa ha sido estudiada por diversos autores y para diferentes condiciones de laboratorio. En este apartado, se han recogido las reacciones entre el mercurio divalente acuoso y los ligandos inorgánicos más importantes en el medio natural (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}), junto con las constantes de equilibrio para estas reacciones y, también, los diagramas de la distribución del Hg(II) en función de estos ligandos.

Los valores para las constantes de equilibrio que se encuentran en la literatura pueden variar de un autor a otro. Esto se debe a que son determinadas para unas concentraciones concretas y, por tanto, serán válidas sólo para las condiciones en las que se realizó el ensayo. La UIPAC consciente de este problema elaboró un informe técnico (Powell *et al.*, 2005) en el que se analizan las constantes publicadas y siguiendo una serie de criterios que garantizaran la exactitud y fiabilidad de los datos, seleccionó una serie de constantes para diferentes fuerzas iónicas ($I = 0,5-3,0 \text{ mol/L}$), y se generaron una serie

de funciones empíricas que permitieron el cálculo del valor del $\log_{10} K_n$ para cualquier valor de I_m y, por tanto, válidos para diferentes situaciones. Además, por extrapolación, se calculó para cada reacción el valor de las constantes para I_m igual a cero, denominada “constantes de equilibrio estándar” (K° o β°), que serán muy útiles para comparar las reacciones del mercurio con los diferentes compuestos.

a) El sistema Hg^{2+} - OH^-

Las reacciones de formación de los diferentes productos de hidrólisis se detallan en la tabla 7.5. La especie $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ se formará, únicamente, en condiciones extremadamente alcalinas y, por tanto, no sería importante en el medio acuoso natural.

Tabla 7.5. Constantes de equilibrio para el sistema Hg-OH a 298,15K, 1 bar, $I_m=0 \text{ mol Kg}^{-1}$ (Powell et al., 2005).

Reacción		
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	$\log_{10} {}^*K_1^\circ$	$= -3.40 \pm 0.08$
	$\Delta\epsilon$	$= -(0.14 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	$\log_{10} {}^*\beta_2^\circ$	$= -5.98 \pm 0.06$
	$\Delta\epsilon$	$= - (0.14 \pm 0.02) \text{ kg mol}^{-1}$
	ΔrH_m°	$= (51.5 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$\log_{10} {}^*\beta_3^\circ$	$= -21.1 \pm 0.3$
$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$	ΔrH_m°	$= (26.2 \pm 1.8) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{HgO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\log_{10} {}^*K_{s0}^\circ$	$= 2.37 \pm 0.08$
	ΔrH_m°	$= -(25.3 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$

El diagrama de especiación para este sistema, basado en las constantes arriba indicadas, se muestra en la figura 7.13. El compuesto dominante en este sistema, en las condiciones normales de las aguas

subterránea, sería el $\text{Hg}(\text{OH})_2$. De hecho, a partir de pH igual a 3 ya sería la forma predominante.

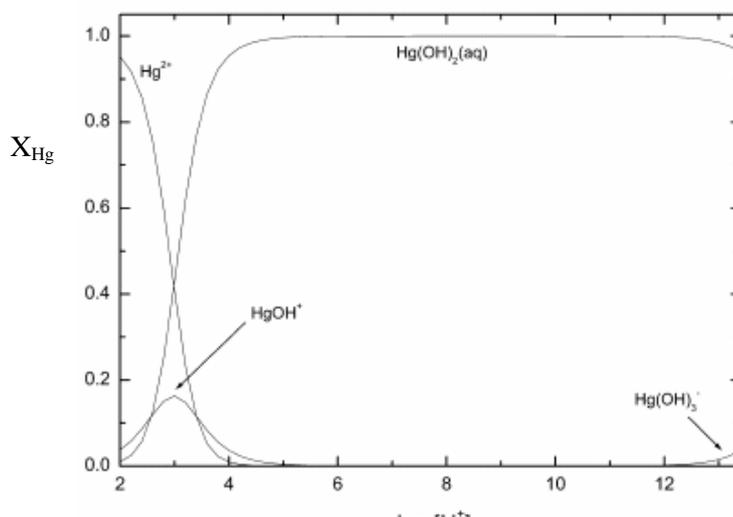


Figura 7.13: Diagrama de especiación para los hidróxidos del $\text{Hg}(\text{II})$ realizado a partir de las constantes de equilibrio estándares (tabla 7.5), aplicable a $[\text{Hg}(\text{II})] \leq 2,0 \text{ mg/l}$ (Powell et al., 2005).

b) El sistema $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$

El diagrama de especiación para este sistema, basado en los valores de las constantes de equilibrio estándar (tabla 7.6), se muestra en la figura 7.14, que representa la situación en la cual la hidrólisis ha sido suprimida ($\text{pH} < 2$).

Tabla 7.6. Constantes de equilibrio para el sistema $\text{Hg}-\text{Cl}$ a 298,15K, 1 bar, $I_m=0 \text{ mol Kg}^{-1}$ (Powell et al., 2005).

Reacción

$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$	$\log_{10} K_1^\circ$	$= 7.31 \pm 0.04$
	$\Delta\varepsilon$	$= -(0.22 \pm 0.04) \text{ kg mol}^{-1}$
	$\Delta_r H_m^\circ$	$= -(21.3 \pm 0.7) \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{HgCl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{HgCl}^+$	$\log_{10} K^\circ$	$= 0.61 \pm 0.03$
	$\Delta\varepsilon$	$= -(0.02 \pm 0.02) \text{ kg mol}^{-1}$
	$\Delta_r H_m^\circ$	$= (6.5 \pm 1.7) \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq})$	$\log_{10} \beta_2^\circ = 14.00 \pm 0.07$
	$\Delta\varepsilon = -(0.39 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$
$\text{HgCl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_3^-$	$\Delta rHm^\circ = -(49.1 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\log_{10} K_3^\circ = 0.925 \pm 0.09$
	$\Delta\varepsilon = (0.01 \pm 0.05) \text{ kg mol}^{-1}$
$\text{HgCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	$\Delta rHm^\circ = (0.5 \pm 2.5) \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\log_{10} K_4^\circ = 0.61 \pm 0.12$
	$\Delta\varepsilon = (0.003 \pm 0.06) \text{ kg mol}^{-1}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOHCl}(\text{aq}) + \text{H}^+$	$\Delta rHm^\circ = -(10.5 \pm 2.5) \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\log_{10} \beta^\circ = 4.27 \pm 0.35$

Los valores obtenidos para $\log_{10}[\text{Cl}^-] > -2,0$ (**354,5 mg/L**) podrían sufrir desviaciones sobre lo mostrado en la figura. Los clorocomplejos 1:1 y 1:2 se encuentran entre los complejos metálicos más estables. La formación de los complejos 1:3 y 1:4 requeriría concentraciones de cloruros elevadas, sin embargo, su estabilidad es tal que pueden existir en disolución simultáneamente (el salto entre ambas constantes es muy pequeño) y en equilibrio con el HgCl_2 .

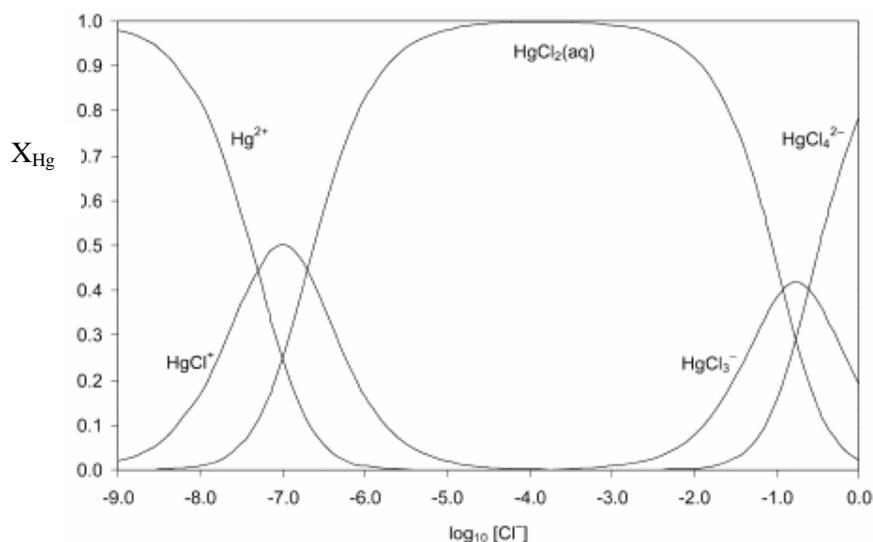
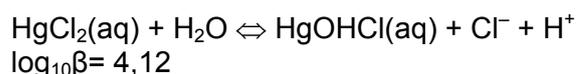


Figura 7.14. Diagrama de especiación para el sistema del Hg(II)-Cl realizado a partir de las constantes de equilibrio estándares (Tabla 7.6), $\text{pH} < 2$ (Powell, et al., 2005).

Así, para una concentración de cloruros de 0,0035 mg/L ($\log_{10}=-7,0$) predomina la especie HgCl^+ , para una concentración de 0,35 mg/L de cloruros ya prevalece la especie HgCl_2 y para concentraciones superiores a 3,545 mg/L de cloruros podrían existir las especies HgCl_3^- y HgCl_4^{2-} . En aguas marinas es probable la existencia de esta última especie.

c) El sistema Hg^{2+} -OH- Cl^- : formación del HgOHCl (aq)

El complejo HgOHCl (aq) se forma en disoluciones de pH entre 3 y 9 y para $\log_{10}[\text{Cl}^-]$ en el rango de -1 y -7 (3,54g/l y 0,35 $\mu\text{g/l}$, respectivamente).



d) El sistema Hg^{2+} - CO_3^{2-}

El diagrama de especiación para este sistema, basado en los valores recomendados para las constantes de equilibrio estándar (tabla 7.7), se muestra en la figura 7.15, que representa la situación de equilibrio para una fugacidad $f(\text{CO}_2)$ de 370 μbar y 1 bar.

Tabla 7.7. Valores recomendados para las constantes de equilibrio para el sistema Hg-CO_3^{2-} a 298,15K, 1 bar, $I_m=0 \text{ mol Kg}^{-1}$. R= Recomendado; P= Provisional.

Reaction			
$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgCO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$\log_{10} K^\circ$	$= -0.70 \pm 0.20$	R
$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\log_{10} K^\circ$	$= 0.98 \pm 0.10$	R
$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HgHCO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\log_{10} K^\circ$	$= 3.63 \pm 0.10$	R
$\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\log_{10} K_s$	$= -11.27 \pm 0.35$	P

La especie $\text{HgCO}_3(\text{aq})$ es la especie dominante a $\text{pH} < 4,3$; independientemente de la fugacidad del CO_2 . Para agua naturales la especie dominante sería $\text{Hg}(\text{OH})\text{CO}_3^{2-}$.

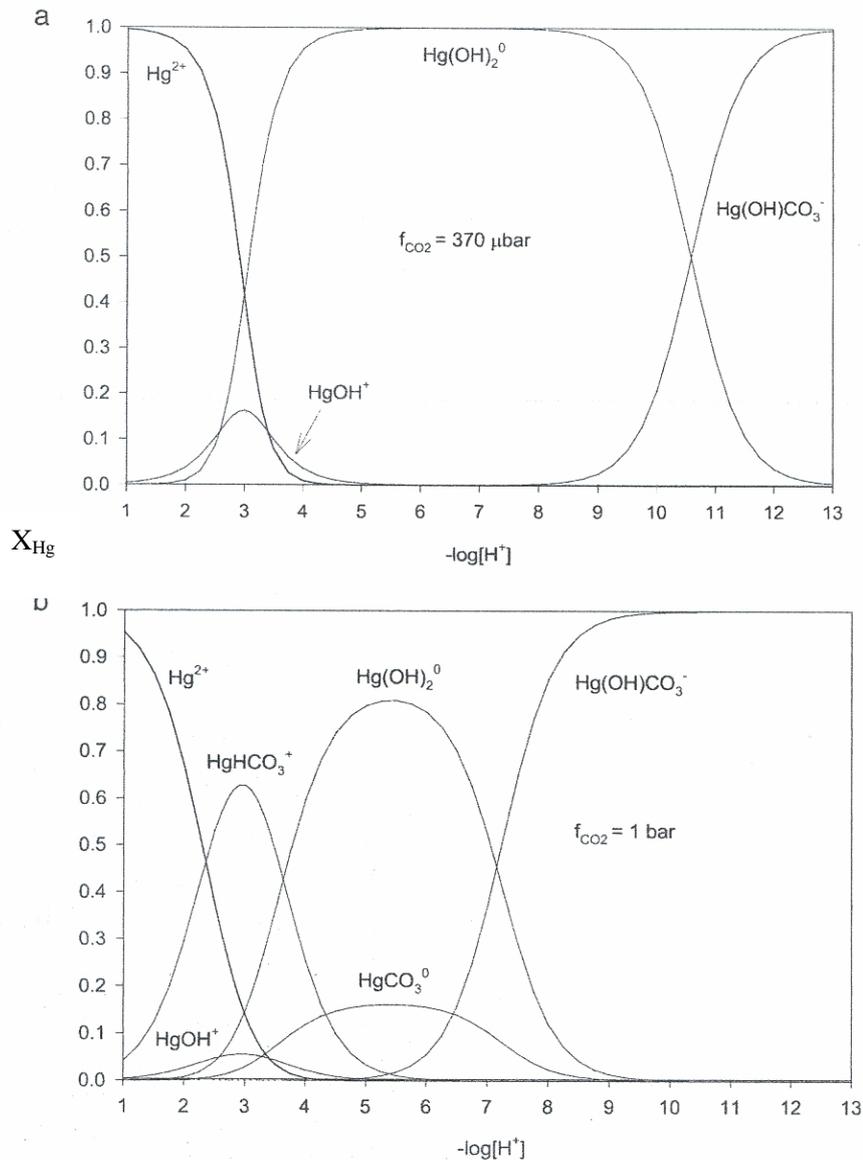


Figura 7.15 (a): Diagrama de especiación para el sistema del Hg^{2+} - H^+ - CO_2 realizado a partir de las constantes de equilibrio estándares (tabla 7.6) y calculado para (a) $f(CO_2)=370 \mu\text{bar}$ y (b) $f(CO_2)=1$. Este diagrama es aplicable para $[Hg(II)] < 0,01 \text{ mmol/dm}^3$ y rango pH entre 2 y 12 (Powell et al., 2005).

2) Especiación en función del pH

En esta sección se presentan los resultados de la especiación realizados para un modelo de un medio acuático en el que se consideran los equilibrios relacionados con el sistema multicomponente Hg^{2+} - H^+ - Cl^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} (Powell *et al.*, 2005).

Los cálculos se realizaron, con el programa SOLGASWATER, considerando un medio acuático en equilibrio con el CO_2 (g) y con las siguientes concentraciones para los cationes: $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0,23 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0,7 \text{ mmol/dm}^3$ y $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,42 \text{ mmol/dm}^3$. La concentración total del mercurio fue de 1 nmol/dm^3 ($0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$) y se consideró la fugacidad del CO_2 igual a $370 \text{ } \mu\text{bar}$ (sistema en equilibrio con la atmósfera). Además, se varió el pH en el rango entre 4,0 y 8,5 (fig. 7.16).

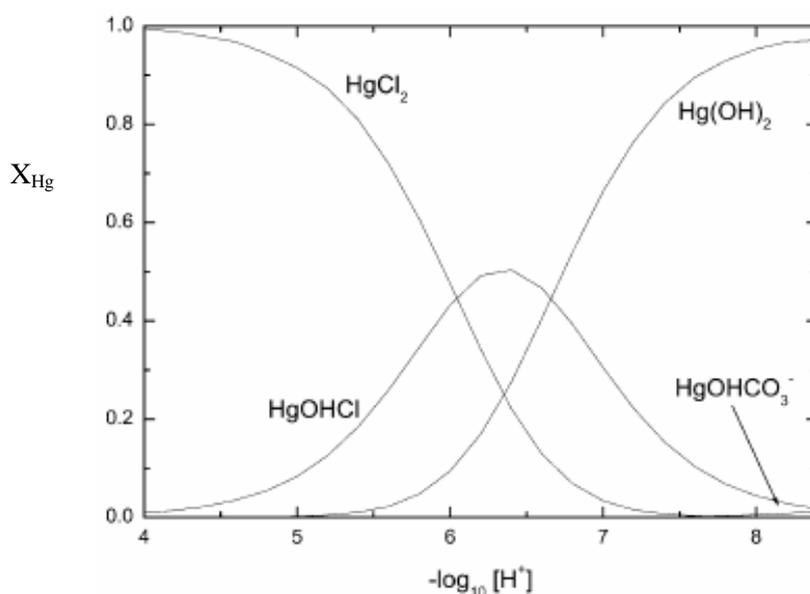


Figura 7.16. Diagrama de especiación para el sistema Hg^{2+} - H^+ - Cl^- - CO_3^{2-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} para las concentraciones: $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0,23 \text{ mmol/dm}^3$ ($8,1 \text{ mg/L}$), $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0,7 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,42 \text{ mmol/dm}^3$ y $[\text{Hg(II)}]_{\text{T}} = 1 \text{ nmol/dm}^3$ ($0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$), y $f(\text{CO}_2) = 370 \text{ } \mu\text{bar}$ (Powell *et al.*, 2005).

De estos cálculos se concluye que las principales especies de Hg(II) están dominadas por el sistema ternario $\text{Hg}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cl}^-$ (siempre considerando que no se han tenido en cuenta la **existencia de** ligandos orgánicos); y que, bajo estas condiciones de especiación, no se han formado ninguna de las posibles fases sólidas.

3) Especiación del Hg en función de la $[\text{Cl}^-]$

El sistema $\text{Hg}^{2+}\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}\text{-SO}_4^{2-}$ también se estudió considerando un pH fijo e igual a 7,22 y variando las concentraciones de cloruros entre 0,35-354,50 mg/L (Powell *et al.*, 2005). Como se observa en la figura 7.17, la especie $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ es la mayoritaria para $[\text{Cl}^-] < 10^{-3,1} \text{ mol/l}$ (28,07 mg/l). En el rango de concentraciones de cloruros $10^{-2,9} < [\text{Cl}^-] < 10^{-2,4} \text{ mol/l}$ (44,49-140,69 mg/l), la especie $\text{HgOHCl}(\text{aq})$ prevalece, y finalmente para concentraciones de cloruros superiores a $10^{-2,4} \text{ mol/l}$ (140,69 mg/l), predomina el $\text{HgCl}_2(\text{aq})$.

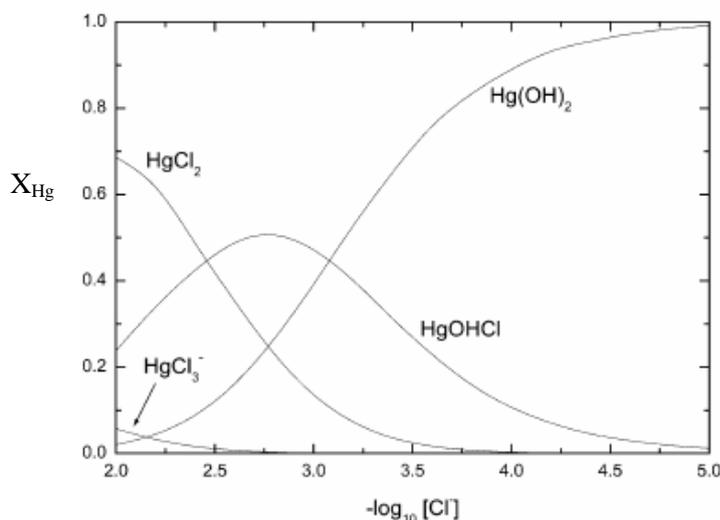


Figura 7.17: Diagrama de especiación para el sistema $\text{Hg}^{2+}\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-PO}_4^{3-}\text{-SO}_4^{2-}$ para las concentraciones: $[\text{HPO}_4^{2-}]_T = 0,7 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,42 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{Hg}(\text{II})]_T = 1 \text{ nmol/dm}^3$ (0,2 $\mu\text{g/L}$), $f(\text{CO}_2) = 370 \text{ }\mu\text{bar}$ y $\text{pH} = 7.22$. La $[\text{Cl}^-]$ varía entre 10^{-5} v 10^{-2} M (Powell. *et al.*. 2005).

Por otro lado, la figura 7.18 representa los diagramas de fases para diferentes concentraciones de cloro en función del pH, observándose cómo los medios ácidos son favorables para la formación de compuestos clorurados.

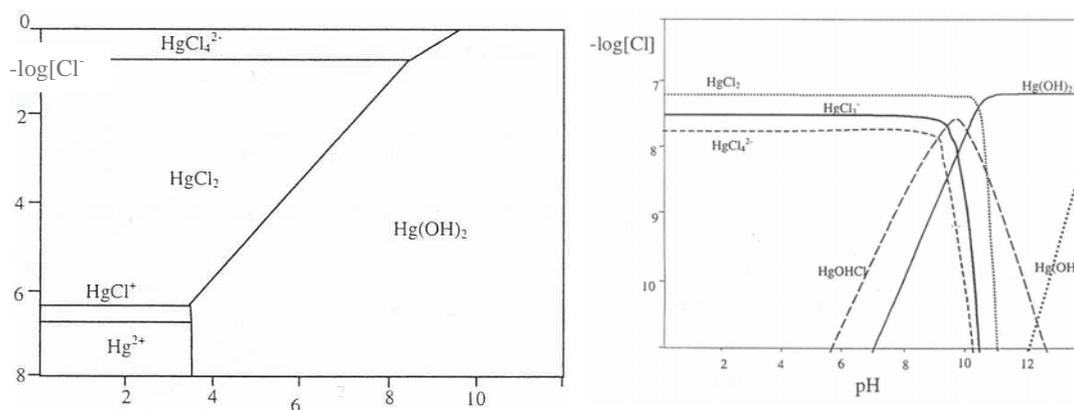


Figura 7.18: Distribución de especies en función de la concentración de cloruros y del pH (UJI, 1999).

Por tanto, serán las especies $\text{HgCl}_2(\text{aq})$, el $\text{HgOHCl}(\text{aq})$ y el $\text{Hg}(\text{OH})_2$, las que jueguen un papel fundamental en la especiación del Hg en la fase acuosa.

4) Especiación química del Hg en función del Eh

Como ya hemos visto, el mercurio puede presentarse en tres estados de oxidación: el mercurio metal (Hg^0), que es la forma más reducida; el ión mercurioso (Hg_2^{2+}) y el ión mercúrico (Hg^{2+}), presente en condiciones oxidantes y pH bajos. El ión mercurioso no es estable bajo las condiciones naturales y pasa a formar Hg^0 o Hg^{2+} . En la figura 7.19 se muestran las principales especies del mercurio en estado acuoso dependiendo de valor del potencial redox y el pH y en la figura

7.20 se presenta los equilibrios que se producen entre varias fases sólidas en una solución acuosa con Cl^- y SO_4^{2-} .

Teniendo en cuenta los diagramas pH-Eh, bajo condiciones naturales de Eh y pH, la solubilidad del Hg estaría controlada principalmente por Hg^0 y, también, por el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y el HgS . En condiciones moderadamente oxidantes y pH mayor de 5 la especie predominante es el Hg^0 . La solubilidad del mercurio elemental es casi constante para todo el área en la cual es estable, y relativamente baja, cerca de 56 ng/g (Schuster, 1991). Condiciones ligeramente reductoras pueden provocar que el Hg precipite como sulfuro. Este compuesto tiene una solubilidad extremadamente baja (0,002 ng/g). Sin embargo, condiciones muy reductoras pueden aumentar la solubilidad y el ión mercúrico, pasar a metal libre o formar el compuesto estable HgS_2^{2-} a pH altos.

La solubilidad del Hg es alta en medios muy oxidantes (350-400 mV), condición que puede encontrarse en el medio. Esto es debido, principalmente, a la fuerte tendencia del $\text{Hg}(\text{II})$ a asociarse con iones hidróxidos y cloruros.

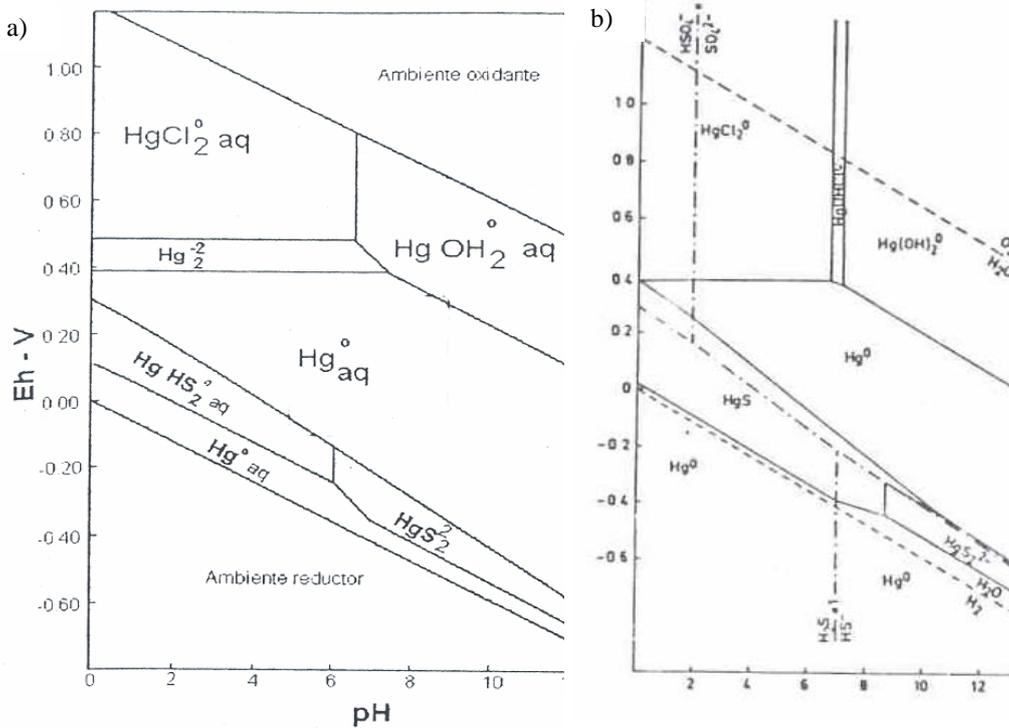


Figura 7.19. Campos de estabilidad para especies de mercurio acuoso en función del Eh y el pH (a) para concentraciones de los iones Cl^- y S^{2-} de 1mM (44) y (b) para $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mM}$ (35,5 mg/L), $[\text{S}^{2-}] = 0,1 \text{ mM}$ (3,2 mg/L) y $[\text{Hg(II)}] = 10^{-6} \text{ mM}$ (0,2 $\mu\text{g/L}$) (obtenido en (Schuster, 1991) de Anderson, 1979).

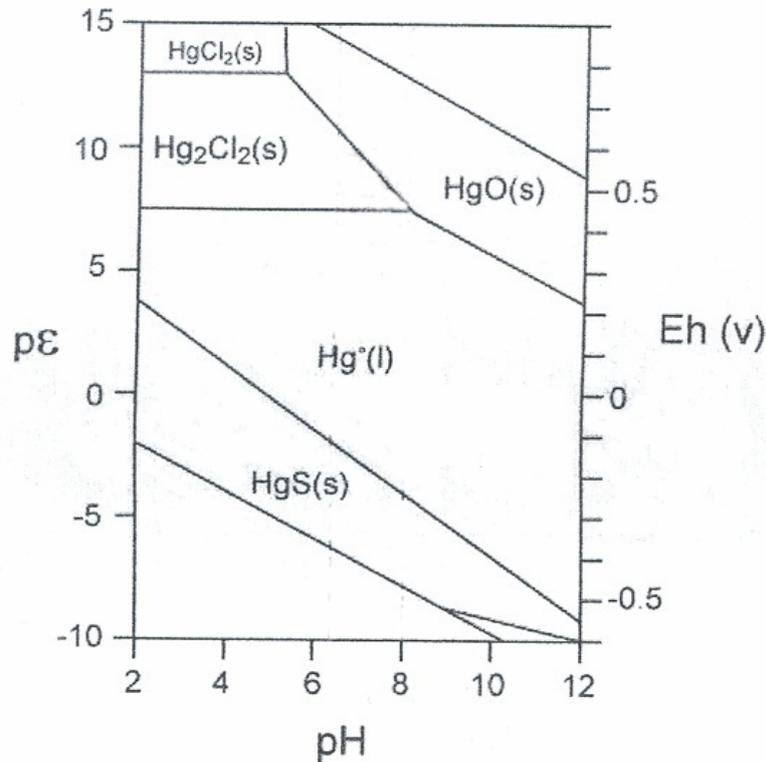


Figura 7.20. Diagramas de estabilidad para fases sólidas del Hg en contacto con una solución de Cl⁻ y SO₄²⁻ = 10⁻³M (35,45 mg Cl/L y 96 mg SO₄²⁻/L) (obtenido en Grassi & Netti, (2000) de Leckie y James -1974-).

5). Estabilidad de los complejos

La presencia en la solución acuosa de iones metálicos y de sustancias que pueden actuar como ligandos lleva a la formación de complejos metálicos y a alterar la movilidad o la retención de los metales, sobre todo interactúa con los procesos de adsorción puesto que la complejación modifica algunas características del metal, como su solubilidad, su carga, su tamaño y su configuración estereoquímica. Esto es especialmente cierto para el mercurio, que muestra una gran tendencia hacia la formación de complejos, principalmente con el Cl⁻ y el OH⁻, que se encuentran en concentración suficiente para formar

complejos de mercurio estables en la mayoría de los sistemas naturales. Los diagramas de especiación de los apartados anteriores muestran esta tendencia.

En el sistema Hg-OH, el Hg(II) se hidrolizaría en el rango de pH de 2 a 6, siendo la única especie soluble a pH de 6, el Hg(OH)₂. La precipitación de este compuesto ocurriría, solamente, si la concentración de mercurio excediera los 107 µg/L (Schuster, 1991).

Por su parte, los cloruros se consideran como uno de los agentes complejantes de mercurio más móviles y persistentes que se encuentran presentes en los suelos y en las aguas. Para pH muy bajos (pH<2), a partir de una concentración del ión cloruro de 10⁻⁹M (3,5x10⁻⁵ mg/L) ya se empezarían a formar complejos con el Hg; el compuesto HgCl₂ se forma por encima de 10^{-7.5}M (1,1x10⁻³ mg/L de Cl⁻), con un máximo de concentración alrededor de 10⁻⁴M (3,5 mg/L) y los complejos aniónicos HgCl₃⁻ y HgCl₄²⁻ se forman por encima de 10⁻²M (354,5 mg/L). Para valores de pH de 4 y 5, y concentraciones de cloruro de 3,5 y 14 mg/L, respectivamente, serían suficientes para que todo el Hg(II) estuviera como HgCl₂ (Schuster, 1991). Con valores de pH más altos, la movilización debida a la formación de HgCl₂ sería posible dependiendo de las concentraciones de Cl⁻ y Hg(II). La concentración de Cl⁻ necesaria para la movilización parcial o total del Hg(II) aumentará a medida que aumenta el valor del pH, debido a la competición entre el OH⁻ y el Cl⁻.

Sin embargo, las constantes de estabilidad más importantes son las que muestra el Hg con ciertos componentes de la materia orgánica. Los ácidos húmicos y fúlvicos que se encuentran en la materia orgánica tienen una capacidad de complejar al mercurio muy importante, tanto en sus formas inorgánicas como organometálicas,

gracias sobretodo a la presencia de grupos tilo. Debido a la gran polarizabilidad del átomo de mercurio, éste se caracteriza como un ácido de Lewis blando que formará enlaces covalentes fuertes con bases de Lewis blandas, entre las que se encuentran y destacan las formas reducidas de azufre.

La formación de complejos orgánicos de mercurio será función de la mayor o menor presencia de ácidos húmicos disueltos, hecho que depende, entre otras variables, del pH. En el rango de pH en que se favorece la presencia de materia orgánica en la disolución, se favorecerá asimismo el proceso de complejación. Yin, *et al.*, (1996) comprobaron que la cantidad de materia orgánica disuelta aumentaba significativamente cuando el pH también aumentaba (fig. 7.21).

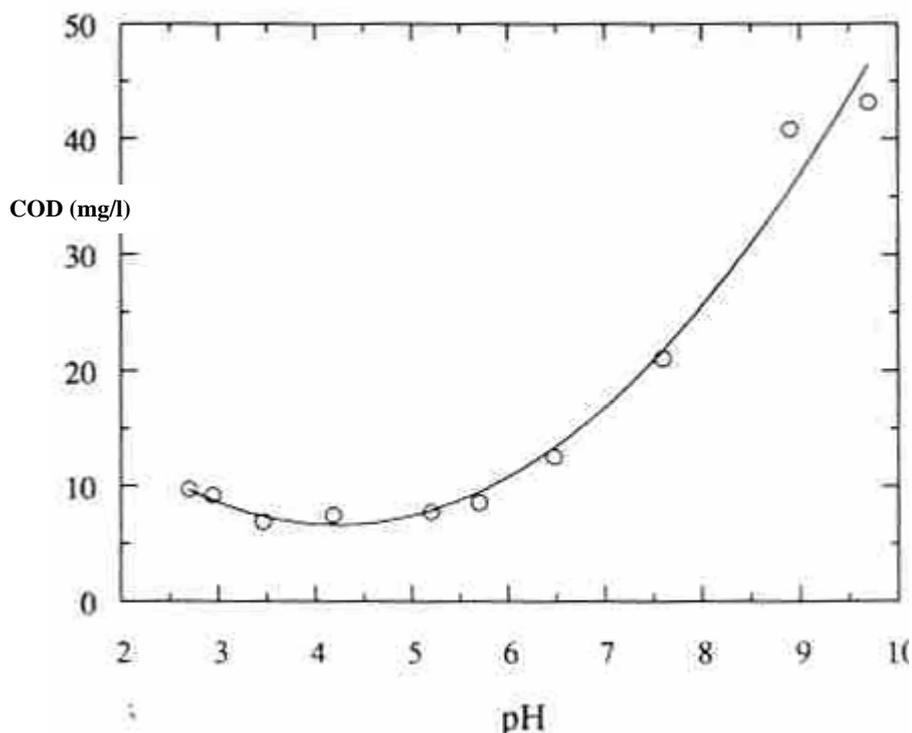


Figura 7.21. Disolución del C orgánico del suelo en función del pH (Yin, *et al.*, (1996)).

En general, se considera que los ácidos fúlvicos a cualquier pH y los ácidos húmicos a pH mayores de 6,5 pueden formar complejos metálicos estables y solubles. La formación de complejos con ácidos húmicos dependerá pues más del pH, mientras que con ácidos fúlvicos dependerá de la relación ácido fúlvico/metal.

Los metales traza que forman complejos con uniones muy estables, como es el caso del Hg(II), dependerán en gran medida de la materia orgánica. En disoluciones con pH neutro (6 a 8) estos metales se movilizarían junto a materia orgánica disuelta, evitando, así, su precipitación como hidróxidos y carbonatos. En aguas ácidas (por ejemplo, en suelos selváticos ácidos y ricos en materia orgánica), estos metales se verían arrastrados a través del suelo, movilizados por la materia orgánica y finalmente, se fijarían donde las moléculas orgánicas precipitasen (Schuster, 1991). El estudio de suelos podsólicos ha revelado máximos de concentración de Hg en los horizontes de acumulación de humus (figura 7.22).

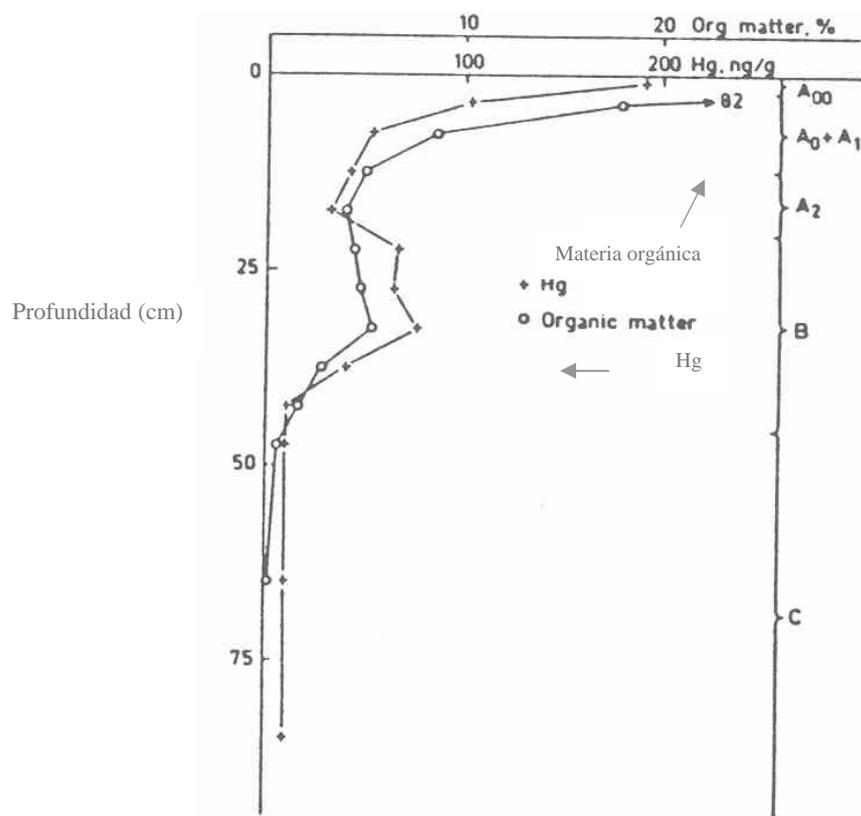


Figura 7.22. Distribución del Hg y la materia orgánica en un suelo podsólico (Schuster, 1991).

7.3.6. El mercurio en el suelo

La EPA (US Environmental Protection Agency) estimó, en 1997, que aproximadamente el 95% del Hg emitido desde fuentes antrópicas reside en el suelo. El mercurio puede encontrarse en este medio en varias formas: disuelto en la solución suelo-agua (ión metálico o complejos solubles), adsorbido de una forma no específica (debido, principalmente, a fuerzas electrostáticas), adsorbido de forma específica (uniones fuertes por medio de enlaces covalentes o enlaces de coordinación), en forma de quelatos (unido a sustancias orgánicas) y como precipitados (sulfuros, carbonatos, hidróxidos, fosfatos, etc.)

Las formas solubles del Hg en el suelo han sido ya tratadas en la anterior sección (7.3.5.). En cuanto a la unión del mercurio con los constituyentes el suelo, puede tratarse de asociaciones muy estables y disminuir, en determinadas condiciones, a niveles de concentraciones traza el mercurio que se encuentra en la solución del suelo.

Adsorción en la superficie de los componentes inorgánicos

Como se expuso en apartados anteriores, la adsorción de forma específica de metales pesados en la superficie de minerales se explica a través del concepto de complejación de superficie, entonces la adsorción en las superficies sólidas puede ser descrita del mismo modo que los equilibrios en solución y, por tanto, la adsorción no estaría gobernada solamente por las atracciones electrostáticas que sufrirían los iones metálicos disueltos, sino por uniones más fuertes.

Del mismo modo que sucede con otros iones metálicos, para el mercurio se ha observado experimentalmente el incremento de la adsorción de mercurio sobre las superficies de los componentes inorgánicos del suelo en el rango de pH en el cual se forma el

hidroxicomplejo, a pH entre 2,5 a 3 (según el autor considerado y dependiendo de las condiciones en las que se estudia la adsorción se obtienen diferentes valores 2,6, 2,7 o 2,9).

Sin embargo, el mercurio difiere de los otros metales pesados puesto que se disocia a pH menores. Para un pH aproximado de 4, la concentración de HgOH^+ puede disminuir con el incremento del pH debido a la formación del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y, por tanto a partir de este punto, el efecto del pH en la adsorción no sería tan acusado puesto que un aumento posterior en el pH produce una disminución de potencial (superficies más negativas) y se opone al efecto de la disminución de la concentración de $[\text{HgOH}^+]$, de modo que el resultado neto muestra sólo una ligera disminución en el proceso de adsorción a partir del punto de máxima adsorción (figura 7.22).

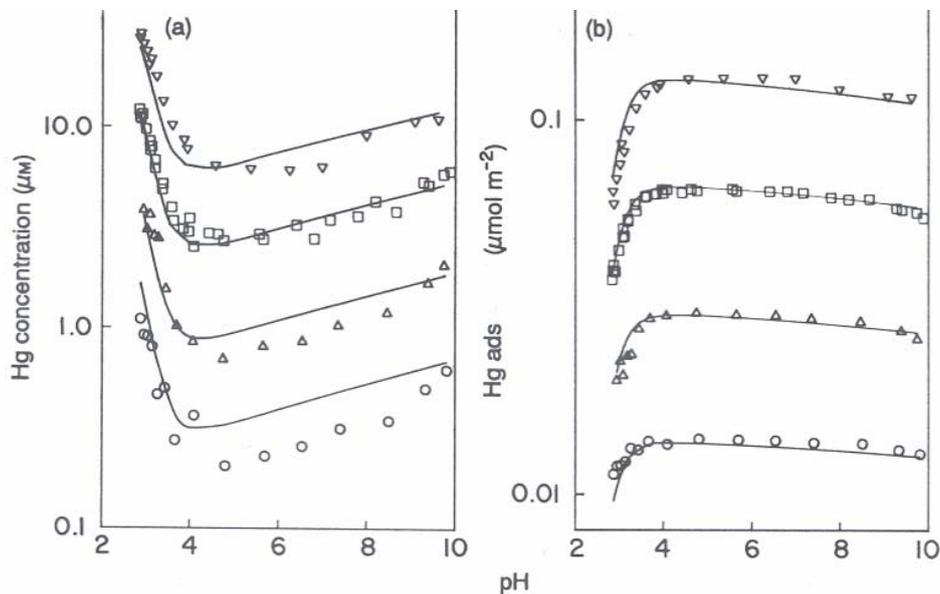


Figura 7.22. Efecto del pH para cuatro concentraciones iniciales de Hg (1, 2 5 y 10 mg/L) en (a) la $[\text{Hg}]$ en solución y (b) la $[\text{Hg}]$ adsorbido en goetita en ausencia de Cl^- (Barrow & Cox, 1992).

Por otra parte, y en presencia de cloruros, la adsorción de los hidroxicomplejos no es tan importante para el mercurio como lo es para otros metales, debido a la formación de complejos de cloro. Esto resulta en la disminución de la concentración del HgOH^+ y cambia el pH en el cual se produce el máximo de adsorción. Este efecto del ión cloruro ha sido estudiado en experimentos de adsorción donde se añade cloruros en concentración suficientemente grande como para formar complejos de mercurio y se observó cómo la presencia de los cloruros redujo el proceso de adsorción necesitándose valores de pH más altos para conseguir el mismo porcentaje de adsorción cuando se incrementa la concentración de cloruros (figura 7.23). Los cloruros, a diferencia de los hidróxilos, no experimentan interacciones específicas sobre las superficies sólidas y, de producirse, sólo se unirían débilmente a las superficies sólidas por uniones electrotrásticas.

La existencia de uniones con un considerable carácter covalente entre el ión Hg (II) y diferentes ligandos se puede considerar un comportamiento atípico si lo comparamos con otros cationes de metales pesados divalentes como el Cu, Pb, Zn y Cd, que muestran una elevada tasa de absorción sobre la goetita para valores de pH mayores que su pK_1 . Sin embargo para el Hg, incluso para pH entre 4,1 y 5,9, superiores a su pK_1 y a su pK_2 , solamente un 20% del Hg(II) se absorbe si la $[\text{Cl}^-]$ es de 35,5 mg/L (Schuster, 1991).

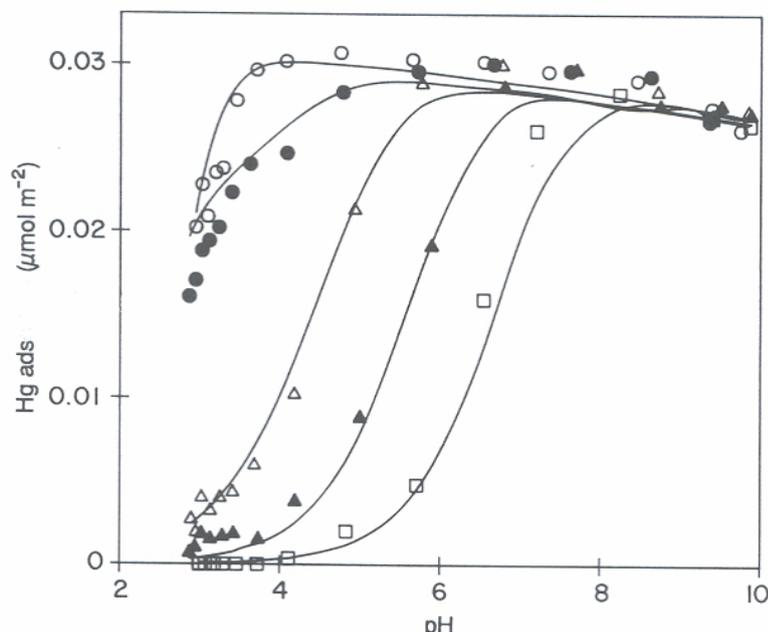


Figura 7.23. Efecto de la concentración de Cl^- y pH en la adsorción sobre goetita. $\circ = 0 \text{ mg/L}$, $\bullet = 0,18 \text{ mg/L}$, $\Delta = 1,8 \text{ mg/L}$, $\blacktriangle = 18 \text{ mg/L}$, $\square = 180 \text{ mg/L}$ (Barrow & Cox, 1992).

En materiales con abundante contenido en oxi-hidróxidos como los estudiados por Craw (2005), estos componentes inorgánicos pueden controlar el proceso de adsorción/movilización del mercurio. Craw realizó ensayos de lixiviación utilizando suelos y escombros de minas y suelos de Puhipuhi (Nueva Zelanda), en esta zona la roca base es la arenisca y presenta mineralizaciones de cinabrio locales y asociadas al hidrotermalismo, que se explotaron esporádicamente a principios del s. XX. El nivel de fondo del Hg es bajo (0,1-0,6 mg/kg) pero en las rocas con mineralizaciones aumenta significativamente el rango, entre 100 y 1.000 veces más elevado (0,1-220 mg/kg y una media de 12 mg/kg), especialmente en el horizonte C rico en oxihidróxidos (figura 7.24).

En la figura 7.25 se muestra la cantidad de Hg en disolución obtenido en ensayos de lixiviación a diferentes pH, que es más elevada bajo las condiciones más ácidas y disminuye a pH=3.

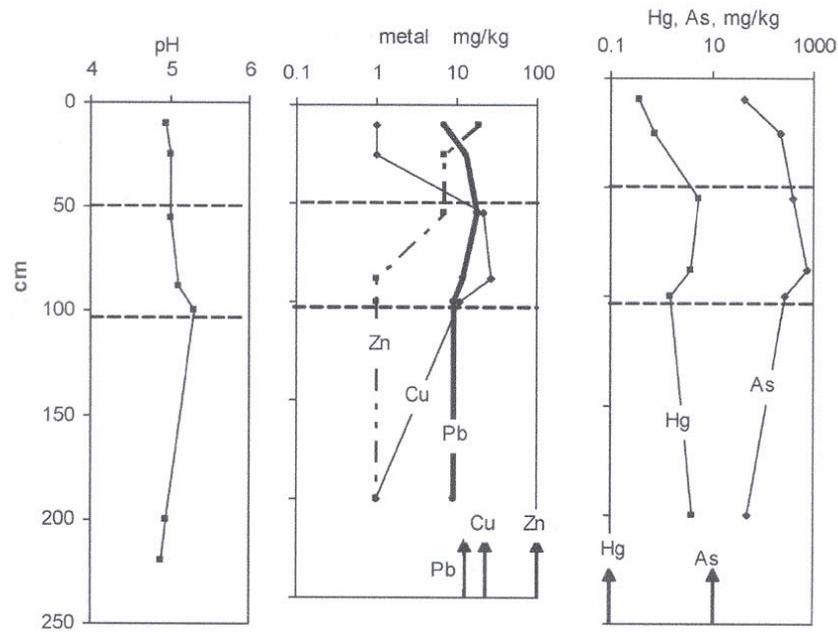


Figura 7.24. Perfil de un suelo desarrollado en una zona con mineralizaciones en Puhipuhi. El horizonte C rico en oxihidróxidos de Fe se ha indicado entre líneas discontinuas. Los valores de fondo de las areniscas sin mineralizaciones se muestran en la base de los diagramas mediante flechas (Craw, 2005).

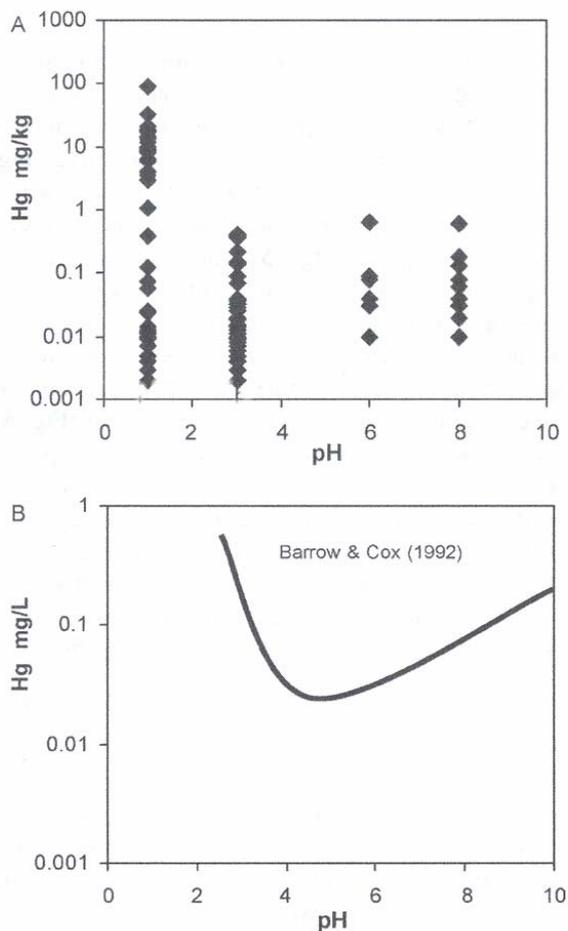


Figura 7.25: (A) Cantidad de Hg en disolución procedente de suelos de Puhipuhi (Nueva Zelanda) después de 12 días de lixiviación y se compara con (B) Hg en disolución obtenidos por Barrow y Cox (1992) al estudiar adsorción en goetita (Craw, 2005).

Adsorción/complejación del Hg en/con materia orgánica

El mercurio muestra una gran afinidad por la materia orgánica. Se trata de un elemento calcófilo (afinidad por el azufre) tanto en su mineralogía como en su química, por lo que presenta una fuerte afinidad por los grupos funcionales que contienen S, muy frecuentes en la materia orgánica. Esto explica la presencia de Hg en horizontes del

suelo superficiales y ricos en materia orgánica y el predominio de uniones Hg-materia orgánica incluso en horizontes minerales (Schuster, 1991).

Además, en la reacción entre el mercurio y la materia orgánica pueden tener lugar procesos como la quelación, el intercambio iónico, la adsorción de esfera interna y externa, y la coprecipitación. El tipo de interacción predominante dependerá, principalmente, de las propiedades de las sustancias húmicas y del pH del sistema.

En general, se considera que cerca de un tercio de la capacidad total de unión del humus del suelo participaría en procesos de intercambio catiónico y los dos tercios restantes estarían disponibles como sitios de unión para formar complejos metálicos. Sin embargo, la fracción asociada a la materia orgánica extraída con NaHCO_3 fue 200 veces mayor que el mercurio en la fracción de intercambio catiónico en suelos contaminados cerca de la mina de mercurio de Almadén (Schuster, 1991). Además, los ácidos fúlvicos mostraron una afinidad por el Hg más fuerte que una resina de intercambio catiónico.

La interacción del Hg con tio-ligandos presenta unas constantes de estabilidad muy elevadas. Las constantes para los complejos fúlvicos son lo suficientemente elevadas para evitar que el Hg se vea desplazado por el Cu, que es conocido por formar los complejos orgánicos naturales más estables de todos los cationes de la serie de Irving.

Se considera que los coloides inorgánicos contribuyen más en la adsorción de organomercuriales, mientras que los compuestos de Hg inorgánicos se unirán a la materia orgánica del suelo de una forma más fuerte y en mayor cantidad (Schuster, 1991). Además, el papel de la materia orgánica en la adsorción de Hg sería más relevante para

concentraciones de Hg elevadas. Esto es debido a la mayor capacidad de adsorción de la materia orgánica comparada con los coloides inorgánicos. Incluso para concentraciones de 100 mg/L de Hg, los sitios de adsorción de la materia orgánica no se llegan a saturar.

Sin embargo, la elevada afinidad del Hg hacia los grupos funcionales de la materia orgánica se produce tanto en la masa de materia orgánica que forma parte de la matriz del suelo como en la que se encuentra en disolución. Como consecuencia, los mecanismos que regulan la partición de la materia orgánica entre la fase sólida y acuosa jugarían un papel fundamental en el control de la concentración y en el transporte de este metal.

La capacidad de adsorción de los componentes inorgánicos y las sustancias orgánicas del suelo ha sido examinada, en experimentos de laboratorio, por varios autores. Yin, *et al.*, (1997) estudiaron la cinética de las reacciones de adsorción y desorción del Hg(II) en suspensiones realizadas de cuatro suelos diferentes, que presentaban un contenido en materia orgánica creciente: el suelo nº 1 con un 6% de arcilla y 1,2 g/kg de C_{org} , el suelo nº 2 con 18% de arcilla y 3.5 g/kg de C_{org} , el suelo nº 3 con 14% de arcilla y 11,0 g/kg de C_{org} , y suelo nº 4 con un 16% de arcilla y 28,4 g/kg de C_{org} . Además, se estudió el suelo nº 3 después de haberle eliminado la materia orgánica.

El primer paso fue analizar la cinética de la reacción de adsorción del Hg(II) en las cinco muestras utilizando un influente con una concentración de 8 mg Hg/L. Como se observa en la figura 7.26, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende de las propiedades de cada suelo y a mayor contenido en materia orgánica mayor es el tiempo requerido para que la reacción llegue al equilibrio. Del mismo modo, cuanto más materia orgánica mayor es la adsorción:

el equilibrio se alcanzó a 257 $\mu\text{g/g}$ en el suelo n° 1, a 1.216 $\mu\text{g/g}$ en el suelo n° 2 y a 3.610 $\mu\text{g/g}$ en el suelo n° 3. La importancia de la materia orgánica del suelo en la adsorción se observa con la curva seguida por el mismo suelo n° 3 cuando se elimina la materia orgánica mediante su tratamiento con H_2O_2 (la materia orgánica residual fue de 1,3 $\mu\text{g/g}$) y conduce a estos autores a considerar que la propiedad más importante en los procesos de adsorción en los suelos es el contenido de materia orgánica presente en ellos.

La diferencia en el comportamiento del suelo n° 1 y el suelo n° 3 sin materia orgánica, que tienen un contenido de C_{org} similar puede deberse al mayor contenido en arcilla del segundo respecto al primero (14 % frente a 6%). El área superficial mayor de este constituyente y el proceso de difusión del Hg por los microporos puede contribuir a una mayor adsorción en el suelo n°3 tratado (390 $\mu\text{g/g}$ frente a 257 $\mu\text{g/g}$) así como a un tiempo mayor para alcanzar el equilibrio.

También se estudió la desorción a partir de los experimentos de absorción que lograban alcanzar el equilibrio y se consideraron dos períodos de reacción uno corto y más largo. La desorción se inició haciendo pasar una solución 0,01 M de NaNO_3 (pH=6) a través de la cámara. Después de 100 minutos (régimen corto), el 45 % del Hg (II) se desorbió del suelo n° 1, el 43 % del suelo n° 2 y el 27 % del suelo n° 3. Pasadas 8 horas, se obtuvo una desorción del 79 %, el 62 % y el 43 % para el suelo n° 1, n° 2 y n°3, respectivamente (figuras 7.27 y 7.28).

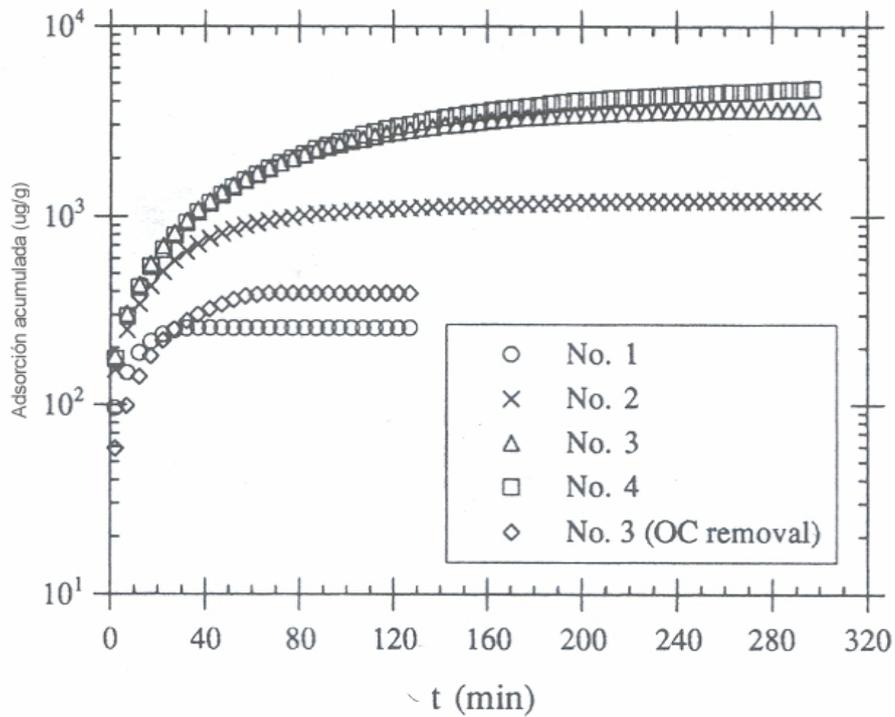


Figura 7.26. Cinética de la adsorción de Hg(II) en suelos con una solución influente de 8 mg Hg/L y pH=6 (Yin et al., 1997).

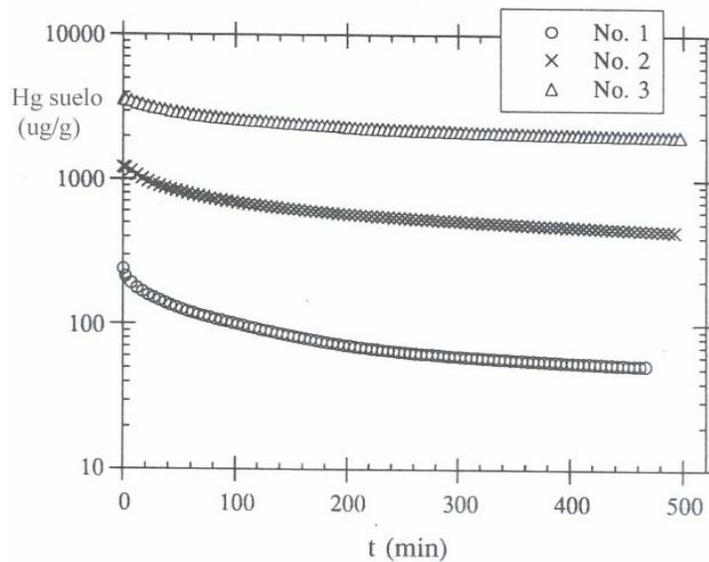


Figura 7.27. Concentración de Hg en los suelos durante el proceso de desorción que sigue a la adsorción realizada con un flujo influente de 8 mg Hg/L (Yin et al., 1997).

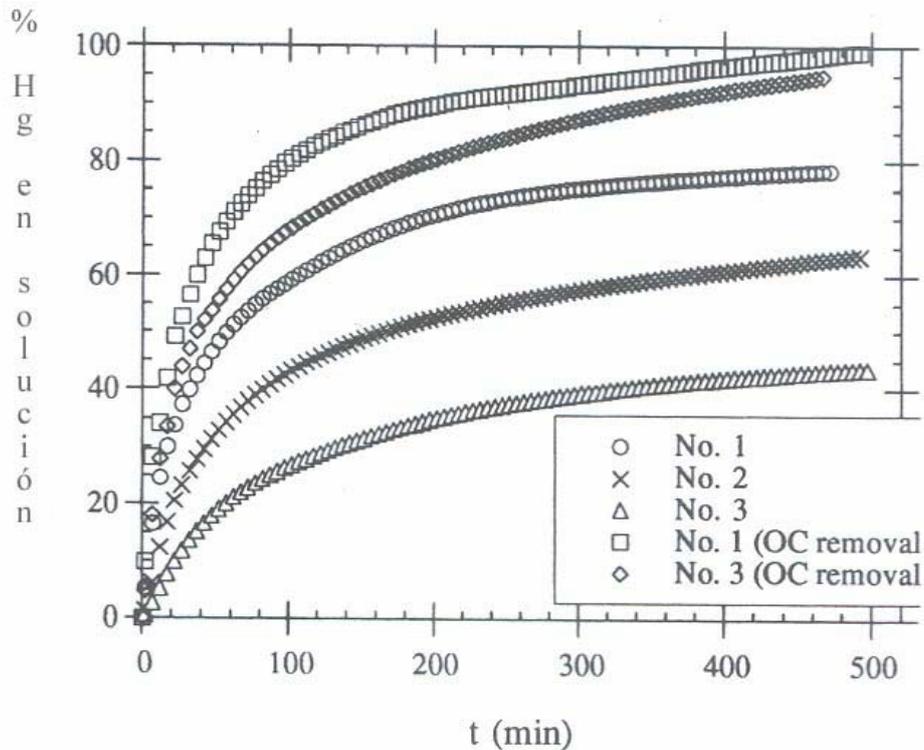


Fig. 7.28. Fracción de Hg desorbida en función del tiempo (Yin et al., 1997).

Estos estudios se realizaron en una cámara con agitación en la que entraba un influente con una concentración de 8 mg Hg/L. Anteriormente, estos autores realizaron los mismos experimentos utilizando la técnica de *batch*. La fracción de Hg (II) liberada de los suelos dentro de las 8 primeras horas con el influente resultó mayor que la obtenida en 96 horas con *batch*. Así, después de 96 horas, resultó entre 12-21 % de los 2,42-3,66 $\mu\text{mol/g}$ de Hg absorbidos en el suelo nº 1. Después de 8 horas utilizando el método de agitación y flujo, sin embargo, el 79% del Hg(II) adsorbido (1,29 $\mu\text{mol/L}$) se liberó del mismo suelo. Estos autores consideran que esta última técnica

resulta más apropiada para obtener información de la movilidad potencial de los contaminantes en el suelo.

Sin embargo, con ambos tipos de técnicas se obtuvieron los mismos resultados cuando se compararon los experimentos de desorción del suelo nº 2 y nº3. Ambos suelos tenían un área superficial muy parecida y como ya se ha visto, se diferenciaban en el contenido de arcilla y materia orgánica. Como se muestra en el figura 7.28, la fracción desorbida en el suelo nº 2 (62%) es mayor que la que tiene lugar desde el suelo nº 3 (42%), lo que indicaría que vuelve a ser la materia orgánica, el responsable más importante de la permanencia del Hg(II) en los suelos.

Cuando en el suelo nº1 se eliminó la materia orgánica, quedando una cantidad muy pequeña de C_{org} residual (0,05 g/kg), se obtuvo que la liberación del Hg(II) llegó a alcanzar el 99%.

Por último, señalar que la concentración del influente usado en estos experimentos (8 mg/L) ha llevado a niveles de retención de Hg(II) en los suelos muy altos (210-5.100 mg/kg), mucho más altos que aquellos que suelen caracterizar los suelos que se consideran contaminados, aunque estos rangos y superiores se han encontrado en áreas con gran contaminación. En estos casos y considerando los resultados de desorción obtenidos, parece claro que suelos con altas concentraciones en Hg(II) podrían provocar la contaminación del agua subterránea, puesto que la fracción de Hg(II) liberada sería importante.

Miretzky *et al.*, (2005) utilizaron concentraciones de Hg mucho más elevadas para estudiar la capacidad de adsorción, en experimentos de columnas, de cuatro suelos amazónicos ricos en materia orgánica: 60, 100 y 120 mg/L y se alcanzaron cantidades de Hg adsorbidas entre 950 mg/kg (suelo con un 9,4% de M.O. y con un flujo de entrada en la

columna de 60 mg Hg/L) y 3.960 mg/kg (suelo con un 24,7% de M.O. y un flujo de 100 mg/L). Para estos suelos ácidos (pH entre 3,1 y 3,6), ricos en materia orgánica (9,4 a 24,7%) y diferente granulometría (11,4 a 22,6 % en arcilla), la capacidad de adsorción estaba íntimamente unida al contenido en materia orgánica, con una r^2 de Spearman igual a 0,9974. Sin embargo, la cantidad de Hg adsorbida mostró una correlación muy baja con el contenido en arcilla ($r^2=0,2527$).

En cuanto al proceso de desorción (se utilizó, como influente, agua procedente de un río amazónico con un pH=4,1 y baja conductividad $-13,1 \mu\text{S/cm}$), los resultados indicaron que la materia orgánica mostraba una fuerte afinidad por el Hg(II) y era el principal responsable de su persistencia. El proceso de desorción ocurre rápidamente hasta liberar un 27-38% del Hg originariamente adsorbido y después se desarrolla muy lentamente, haciéndose prácticamente irreversible la unión del resto del Hg con la materia orgánica. El porcentaje de Hg desorbido se correlacionó con la materia orgánica de forma inversa.

Estos autores estiman que se necesitarían 10^4 millones de años para que estos suelos alcanzaran su máxima capacidad de adsorción considerando la deposición atmosférica calculada para la zona, $22 \mu\text{g/m}^2/\text{año}$. Por otro lado, en relación con las masas de agua, se obtuvo que el movimiento de la contaminación por mercurio en las columnas fue de 12 cm/día y por tanto, para el caso concreto de la zona estudiada, cuando el río Negro inundara los suelos ensayados, entre el 27-38% del Hg adsorbido podría lixiviarse al curso del río o movilizarse a través del perfil del suelo.

Por su parte, Biester *et al.*, (2002), analizaron el mercurio existente en extractos de ácidos húmicos y fúlvicos obtenidos de suelos

contaminados por una planta de cloro-álcali y resultó que el proceso predominante, dada la cantidad de Hg encontrada en esta fracción, sería la unión del Hg con las sustancias húmicas. Aunque la proporción de Hg unido a ácidos húmicos y fúlvicos en relación con el Hg total variaba de forma considerable y no mostraba una correlación directa con el contenido en carbono orgánico del suelo. La media de mercurio en esta fracción para suelos de dos zonas (S1 y S2) fue de 78,95 y 73,6%, mientras que la cantidad de C_{org} fue del 15,1 y 9,3%, respectivamente. El contenido en arcilla de estos suelos parece no influir de forma importante puesto en el primer caso es del 25% y en el segundo del 75%. Por otra parte, en suelos arenosos procedentes de una tercera zona (S3, con un contenido en C_{org} muy inferior, menor en todos los casos del 1% -media de 0,46- y, también, con un bajo contenido en arcilla), el mercurio unido a los ácidos húmicos y fúlvicos fue del 46%.

También se analizaron los lixiviados de los suelos sometidos a una agitación durante 24 horas en una disolución de agua desmineralizada. El mercurio encontrado estuvo en el rango de 9,25 (S2) y 31,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (S1), el 0,71 y 3,51 % del mercurio total y la especie encontrada en su mayoría, más del 90% del total de Hg soluble, correspondió a complejos orgánicos de Hg (no reactivos).

El mercurio en los lixiviados de los suelos S3 (15,7 $\mu\text{g/kg}$, que corresponde al 1,5 % del mercurio total presente en estos suelos) también se encontraba formando complejos con uniones fuertes, pero en una proporción menor, comparada con los suelos S1 y S2 mientras que los complejos reactivos o con uniones débiles del Hg, alcanzaron de media el 35% y superaron el 50% del total de Hg soluble en algunas muestras.

La importancia de la materia orgánica en la movilidad del mercurio se puso, también, de manifiesto en el trabajo de Schöndorf *et al.*, (1999) sobre la especiación y la distribución del mercurio a partir de suelos muy contaminados por una planta maderera, que utilizaba el mercurio como antiséptico. Con el fin de conocer la forma en la que mercurio sería preferentemente transportado hacia capas más profundas, se determinaron, en el extracto acuoso de varios suelos, diferentes fracciones de Hg: el Hg⁰ y las denominadas por los autores fracción HgIIa (que influye el Hg⁰ soluble y el mercurio inorgánico fácilmente reducible) y fracción HgIIb (complejos orgánicos de Hg y mercurio coloidal).

Las muestras de suelos se tomaron a diferentes profundidades y en diferentes zonas con diferentes niveles de contaminación: una zona de almacenaje, que presentaba en su capa más superficial, material de relleno contaminado; una zona cercana al edificio donde se realizaba el proceso de kianización, proceso de conservación en el que se aplica a la madera el HgCl₂; y un suelo más alejado de la planta y con un nivel de contaminación muy inferior. En todos los casos, excepto en la capa superior del primer suelo, la fracción más importante es la HgIIb (figura 7.29).

El perfil del mercurio en el suelo cercano al edificio de kianización, el más contaminado y que ha recibido la contaminación desde hace más tiempo, muestra como se ha ido liberando mercurio desde la zona contaminada a lo largo del perfil y como esta movilización está íntimamente unida a la materia orgánica del suelo (COD entre 10-17 mg/L), pasando esta fracción de una proporción del 63% a una profundidad de 2,5-3 m al 83% en la capa inferior y, finalmente, al 93% en la capa más profunda (figura 7.29). Sin embargo, hay que tener en

cuenta que la contaminación se produjo a lo largo de 50 años y que las cantidades de mercurio vertidas al medio se han estimado en 10-20 tm, lo que hace de este caso sea, quizás, muy extremo, y no directamente extrapolable a otros rangos de concentraciones.

Por tanto, aunque la cantidad de Hg que entra a formar parte del flujo de agua es una porción pequeña respecto a la cantidad de Hg que queda almacenado en el suelo, sí que puede tener lugar la movilización, y dependiendo del grado de contaminación de los suelos, la cantidad de materia orgánica existente, que actúa como reservorio, y, también, dependiendo del pH de la solución del suelo, la contaminación puede alcanzar el medio acuoso.

La composición del suelo

Siguiendo con los resultados obtenidos por Biester *et al.*, (2002) y comparando los valores del Hg en los lixiviados con el contenido de materia orgánica y la distribución del tamaño de grano en el suelo, las concentraciones más altas de Hg se encontraron en los suelos con alto contenido en materia orgánica y bajo porcentaje de arcillas (S1). En ellos, el porcentaje medio del Hg soluble total fue aproximadamente de un 3% que supera en un factor de 4,6 y de 2 al encontrado en los suelos S2 y S3, respectivamente. La formación de complejos del Hg con ligandos orgánicos también explica que la cantidad de Hg soluble y reducible con NaBH₄ (Hg con uniones más débiles que las de los complejos orgánicos) en estos suelos sea relativamente baja (12,5% del total de Hg soluble).

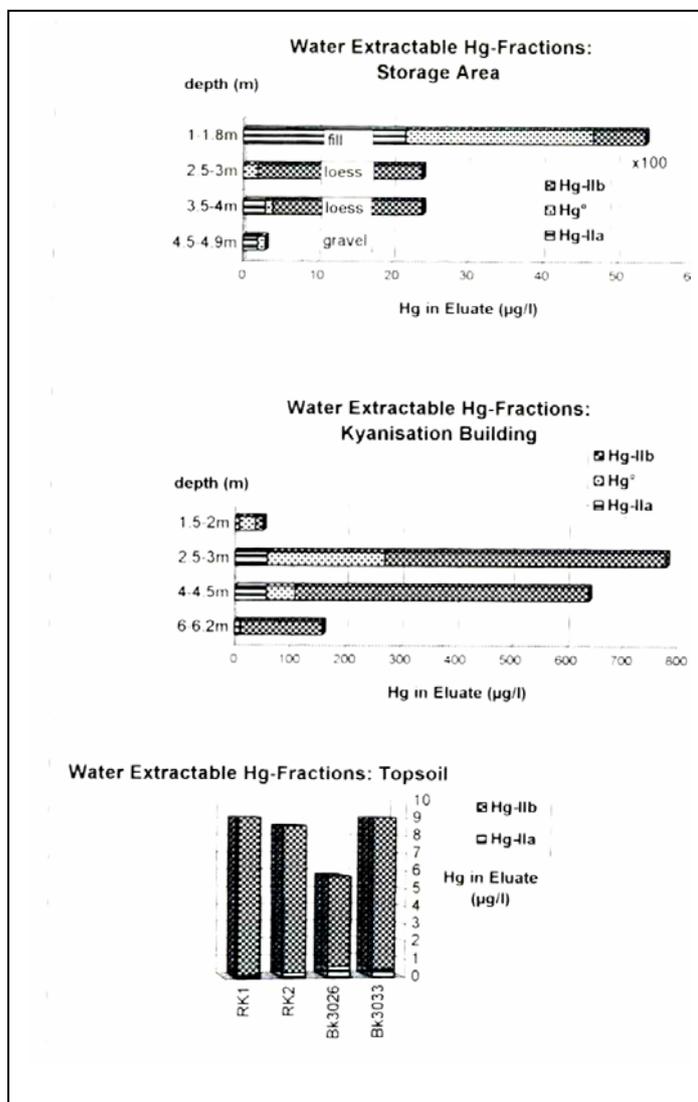


Figura 7.29: Fracciones de Hg en la disolución de muestras de suelo de diferentes áreas y profundidades (Schöndorf et al., 1999).

La concentración media de mercurio en los lixiviados de los suelos S2 no superó los $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, un 0,68% del Hg total, que significa el valor más bajo para los tres sitios investigados, aunque el contenido de Hg en estos suelos se encuentre en el mismo rango que los suelos S1 y el contenido de C_{org} sea también alto. Sin embargo, su contenido

en arcilla es mayor y se favorece la formación de los complejos organominerales insolubles. Por otra parte, la cantidad de Hg reactivo y complejos solubles débiles en estos suelos mostraron una gran variedad pero en 7 de las 13 muestras, esta fracción de Hg estuvo por debajo del límite de detección ($< 1 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esto se explicaría, considerando que los compuestos de Hg reactivos y los complejos de Hg débiles pueden ser adsorbidos e inmovilizados eficazmente por los componentes arcillosos del suelo. Por tanto, la movilidad de estos complejos en los suelos depende de la presencia de la arcilla más que de la materia orgánica.

Biester *et al.*, (2002) también estudiaron la distribución del Hg en los perfiles de los suelos y en todos los casos encontraron que las concentraciones más altas de Hg se situaban en los 5 cm más superficiales y que ésta mostraba un descenso gradual con la profundidad y, en la mayoría de los casos, esto coincidía con la disminución en el contenido de la materia orgánica, lo que indica la fuerte dependencia de la retención del Hg con la materia orgánica y que, por otra parte, el Hg es transportado a capas más profundas como complejos orgánicos. En la mayoría de los casos, el contenido de Hg alcanzaba el valor de fondo local a los 20 cm.

Se puede considerar que la materia orgánica sería el único sorbente efectivo en suelos ácidos. Las sustancias orgánicas naturales están sujetas a fenómenos de coagulación y precipitación, y puesto que la solubilidad de ácidos húmicos disminuye con el descenso en el pH, entonces sería probable que complejos organometálicos sólidos puedan existir, incluso, en suelos extremadamente ácidos, mientras que en suelos neutros y básicos, los óxidos de hierro y minerales de la arcilla serían cada vez más efectivos (figura 7.30). Por tanto, en suelos

naturales bajo condiciones ácidas, por ejemplo podsoles, la materia orgánica dominará la adsorción del Hg, y en suelos con horizontes con poca materia orgánica, la movilidad del Hg se verá incrementada con el descenso del pH.

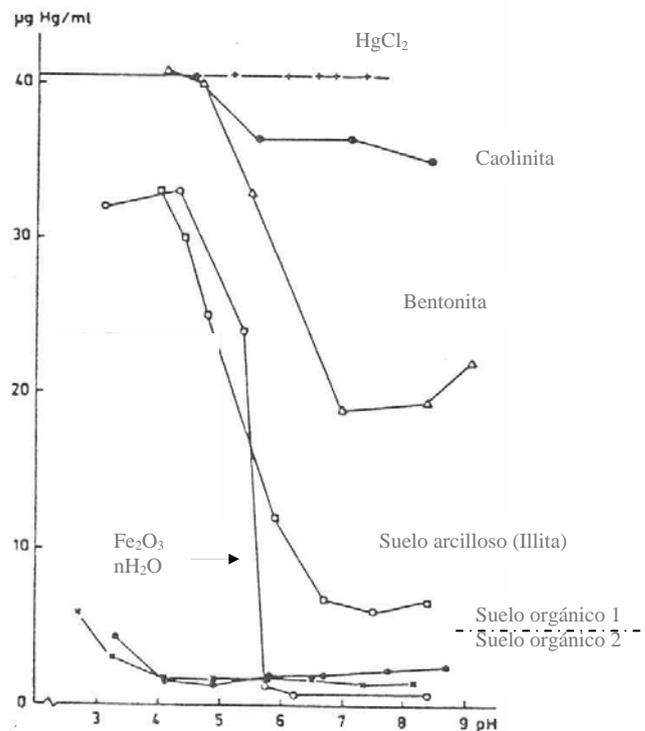


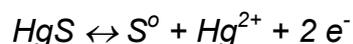
Figura 7.30: Retención del Hg en suelos y componentes del suelo en función del pH, la coordenada Y presenta la concentración del Hg en disolución (Schuster, 1991).

Compuestos sólidos del mercurio

La concentración del mercurio en la disolución del suelo estará dirigida, fundamentalmente, tanto por la complejación en superficies sólidas como por los procesos de complejación, por parte de ligandos orgánicos e inorgánicos disueltos. La formación de compuestos sólidos

estables (nuevos precipitados) únicamente se ha observado bajo condiciones reductoras y con altas concentraciones de azufre, que favorecen la formación de HgS. Bajo estas condiciones no suelen presentarse otros compuestos sólidos de mercurio, puesto que la concentración en solución suele ser demasiado baja para que se formen carbonatos, fosfatos o hidróxidos de mercurio estables termodinámicamente.

Por tanto, el HgS no suele aparecer bajo condiciones normales en suelos, exceptuando el caso que se presenten mineralizaciones de cinabrio. De todos modos, resulta interesante la característica de ese cinabrio nativo que podría, al principio, permanecer como α -HgS pero que no sería termodinámicamente estable bajo condiciones oxidantes y, así, en medio ácido y oxidante pondría en solución al mercurio:



Esta reacción sería cinéticamente desfavorable y por tanto, lenta (28). No obstante, trabajos realizados utilizando suelos que presentan cinabrio han mostrado que éste es capaz de solubilizarse (Mendoza *et al.*, 2005; Miretzky *et al.*, 2005). En concreto, Mendoza *et al.*, (2005) han estudiado la movilidad del Hg mediante ensayos de columna empleando muestras de un suelo contaminado con una concentración de 450 mg Hg/kg. Por medio de desorción térmica en fase sólida (SPTD) se obtuvo que el cinabrio era la especie dominante, encontrándose también “mercurio de la matriz”.

La columna con la muestra de suelo fue irrigada durante 240 minutos con un caudal de agua desmineralizada de 1,5 L/hora y se tomó muestra cada 20 minutos. Las cantidades de Hg obtenidas en los

distintos lixiviados son muy importantes (tabla 7.8), se aprecian también importantes concentraciones de Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} .

Tabla 7.8 : Resultados de los análisis de los distintos lixiviados de una muestra de suelo contaminado por Hg (Mendoza et al., 2005).

Muestra	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	pH	Eh	Hg	Al	Fe
	mg/L	mg/L	mg/L		V	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
SM-1	95,4	104,0	299,0	7,73	0,134	66,9	sd	1.670
SM-2	31,8	100,0	117,0	7,59	0,127	16,1	292	71
SM-3	53,9	89,0	203,0	7,69	0,133	17,8	167	<5
SM-4	46,7	78,5	184,0	7,69	0,130	17,2	121	<5
SM-5	39,9	119,0	151,0	7,74	0,130	8,3	69	<5
SM-6	32,8	90,5	129,0	7,78	0,130	5,4	71	<5
SM-7	30,1	102,0	104,0	7,81	0,134	4,6	66	<5
SM-8	27,9	122,0	89,7	7,91	0,131	5,6	146	8
SM-9	26,3	116,0	81,4	7,90	0,135	3,9	52	<5
SM-10	26,3	111,0	77,8	7,54	0,115	3,8	103	<5
SM-11	27,6	85,0	80,1	7,73	0,134	4,1	101	<5

Influencia de los ligandos en la solubilidad del HgS

Los ligandos que presentan una fuerte afinidad con el Hg y que forman complejos con alta solubilidad, también provocan un aumento general de la solubilidad de otros compuestos del Hg. En concreto, el aumento que provocan los clorocomplejos en la solubilidad de los precipitados puede ser muy importante: con una concentración de Cl^- de 1M (35.450 mg/L), la solubilidad del hidróxido y del sulfuro mercúrico aumentan con un factor de 10^5 y $3,6 \times 10^7$, respectivamente. Incluso para un concentración de cloruros del 3,5 mg/L, la solubilidad del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y del HgS aumentan en un factor de 55, el primero, y 408, el segundo (Schuster, 1991). Este efecto también sucede, y de forma muy similar, en presencia de ácidos húmicos.

7.3.7. Efecto de ciertos factores en la retención/movilidad del mercurio

En este apartado se ha realizado un compendio de los trabajos realizados sobre el efecto que ciertos factores ejercen en la retención/movilidad del mercurio en el suelo y en la fase acuosa, como son, el contenido en materia orgánica, la fracción arcilla, el pH o la concentración de cloruros. Los principales factores son los siguientes:

1) Contenido en materia orgánica

Yin *et al.*, (1996) estudiaron la complejación del Hg por los compuestos orgánicos solubles y su efecto en la adsorción. Para ello añadió materia orgánica soluble a suspensiones del suelo en dos circunstancias diferentes: para un pH constante y para un pH variable.

A un pH igual a 6,5 la adsorción disminuyó desde el 60 al 28% cuando se añadió a la solución del suelo materia orgánica, desde 1,4 a 61,1 mg/L (fig 7.31).

También se varió el pH en el rango entre 2,5 y 10 y se añadió una cantidad fija de materia orgánica, 43,7 mg/L. Con estas condiciones, la adsorción del Hg(II) tiende a disminuir para la mayoría de los suelos y para todo el rango de pH, excepto para los pH más bajos en los que la adsorción no se vio afectada por la adición de materia orgánica o se incrementó sólo ligeramente, y es que a pH menores de 4, se observó que más del 50% de la materia orgánica que se añade fue retenida por el suelo o formó precipitados.

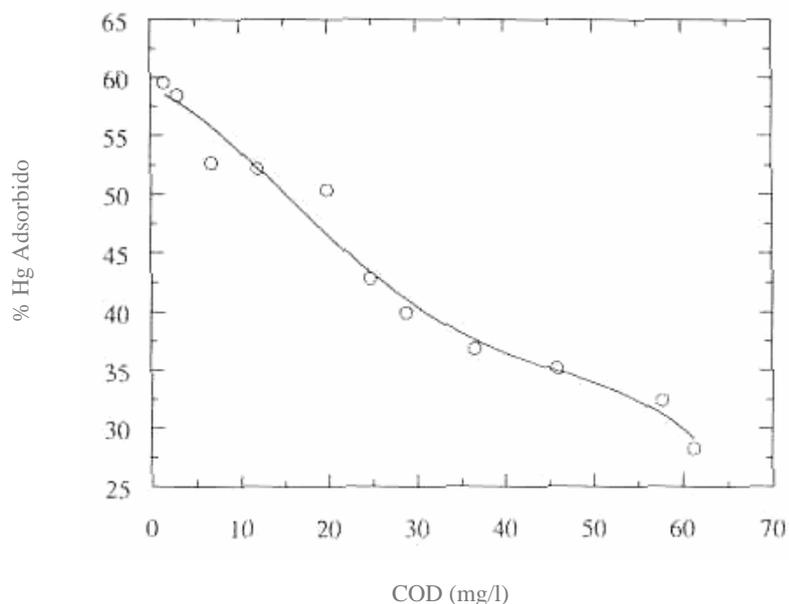


Figura 7.31: Efecto del C orgánico disuelto en la adsorción del Hg en un suelo (Yin et al., 1996).

A pH mayores de 4, la concentración de la materia orgánica que permanece en la solución aumenta y del mismo modo, disminuye la adsorción del Hg(II). Por tanto, en la región de $\text{pH} < 4$ la adición de materia orgánica no afecta a la adsorción, mientras que para pH más altos, cuando los compuestos orgánicos que permanecen en la solución aumentan, la adsorción del Hg disminuye.

El estudio del efecto de la materia orgánica se completó eliminando la materia orgánica de los suelos. En este caso, la adsorción disminuyó significativamente para pH bajos, mientras que aumentó, comparando con el caso en el que mantuvo la concentración original de materia orgánica, para pH neutros y básicos. El descenso en la adsorción a pH ácidos se explica considerando que la adsorción a pH ácidos está dominada por la materia orgánica insoluble y por eso, al eliminarla, disminuye significativamente. A medida que aumenta el pH,

se pueden formar hidroxicomplejos que se unirían a los oxihidróxidos de hierro y a la arcilla y por eso, la adsorción no disminuye con el pH en el mismo rango que en los suelos que mantienen su contenido en materia orgánica o en los que se ha añadido un suplemento de materia orgánica soluble. En estos suelos, como la afinidad de la materia orgánica por el Hg(II) que es más fuerte, en general, que la mostrada por los componentes inorgánicos del suelo, el mercurio estará unido a ella y se encuentra en disolución en mayores cantidades.

Todo esto confirma que la complejación del Hg(II) por parte de la materia orgánica, sería un factor fundamental que influyera en el descenso de la adsorción en condiciones alcalinas. Así como su participación en la retención a pH ácidos.

2) El efecto del pH

La división del mercurio entre la fase sólida y la disuelta puede verse radicalmente alterada en entornos industriales o mineros, donde lixiviados de alta alcalinidad pueden revertir la fuerte tendencia del mercurio a unirse con sólidos (minerales de la arcilla, materia orgánica) y conducir a aumentar la solubilidad relativa y a una inesperada movilidad en el medio ambiente (Turner & Southworth, 1999).

Yin *et al*, (1996) estudiaron la variación en la adsorción para el rango de pH entre 3 y 10 en diferentes suelos (fig. 7.32). A pH ácidos, el porcentaje de mercurio adsorbido es muy alto y a medida que el pH aumenta, la adsorción aumenta hasta alcanzar rápidamente un máximo en el rango del 86 a 98% de adsorción, y entre 3 y 5 de pH. A pH mayores, el porcentaje de adsorción va disminuyendo y para un pH igual a 10, el Hg adsorbido descendió al rango entre el 20 y el 50%.

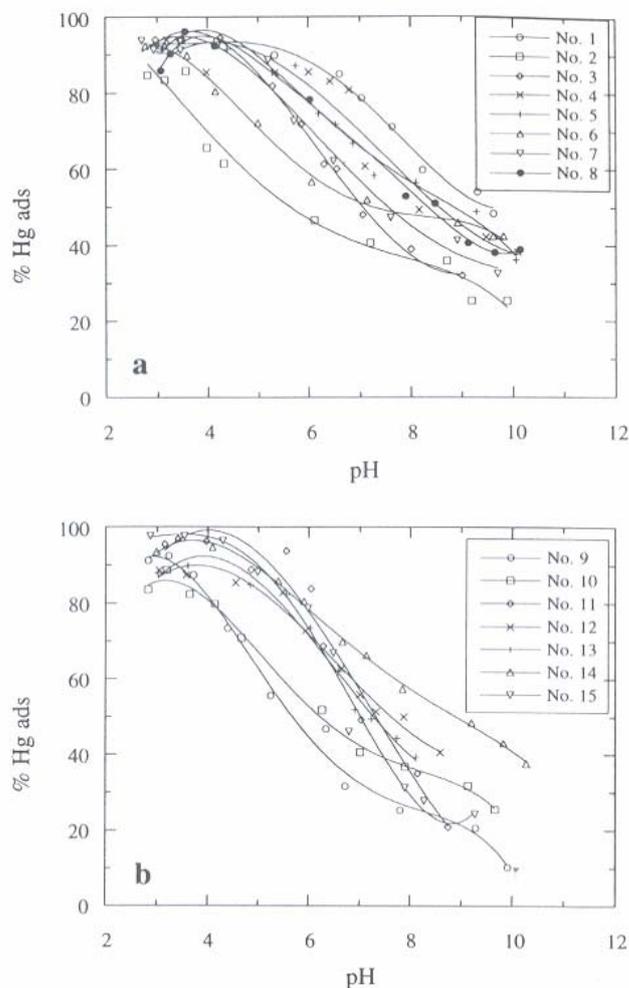


Figura 7.32. Adsorción de Hg(II) en función del pH en 15 suelos: (a) n° 1-8 y (b) n° 9-15. $[Hg(II)]_{inicial} = 10^{-7} M$ ($3,54 \mu g/L$), suelo/agua = $1g/100 mL$, $I=0,01 m NaNO_3$ y $T^a = 25 \pm 2^{\circ}C$ (Yin et al., 1996).

Este mismo comportamiento se encuentra en los experimentos de Barrow *et al.*, (1992) con suelos arcillo-arenosos (figura 7.33), en los que se observa como la adsorción disminuye en el rango de $pH=6,3-7,4$ y que hasta $pH=4,7-5,7$ la adsorción aumentaba con el aumento del pH. También, en los ensayos en columna realizados por MacLeod *et al.* (1996) sobre sedimentos arenosos. En este caso, el efecto del pH se

evaluó utilizando sedimentos contaminados de mercurio con un pH de 5 y de 10, y estudiando la desorción posterior, que se produjo en menor proporción y de una forma más lenta para los sedimentos con menor pH.

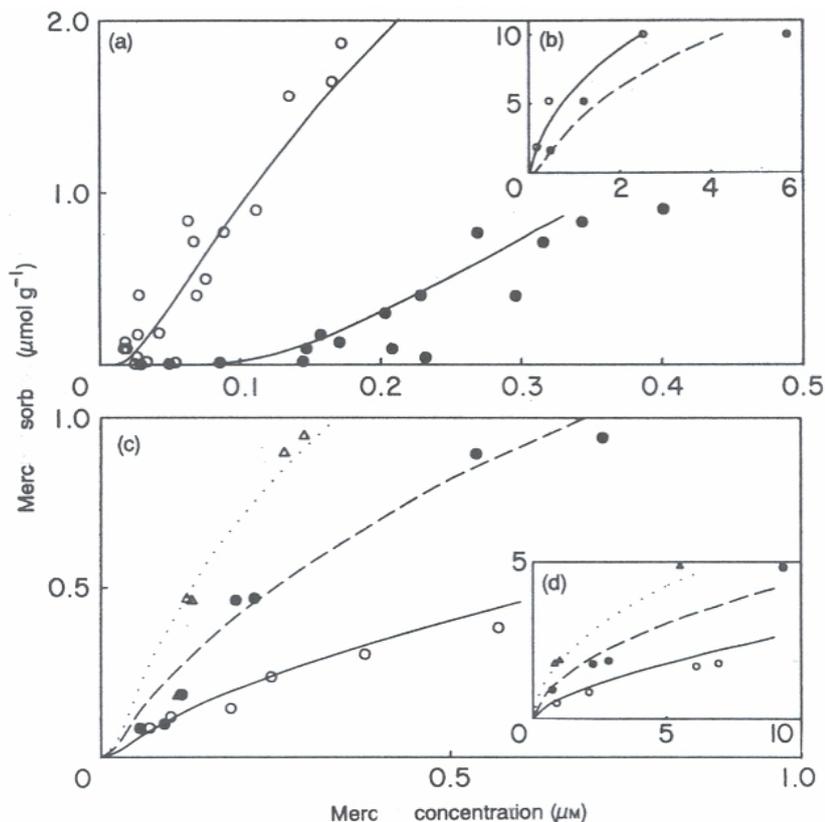


Figura 7.33. Mercurio adsorbido en función del pH en ausencia de Cl^- (a y b) \circ pH=4-4,5 y \bullet pH=6,3-7,4} y con $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ M}$ (3,5 mg/L) (c y d) \circ pH=4-4,5; \bullet pH=4,2-5,2 y Δ pH=4,7-5,7} (Barrow & Cox, 1992b).

La adsorción de Hg a pH bajos también se ha encontrado en componentes inorgánicos puros como la sílice, el oxo-hidróxido de hierro, la bentonita y la goetita (Schuster, 1991; Yin *et al.*, 1996; Barrow & Cox, 1992), debido a la formación de los hidroxicomplejos. La característica del Hg ser de un ácido de Lewis fuerte, supone que la

proporción de especies hidróxilo aumenta de forma exponencial en el estrecho rango alrededor de pH de 3 (en ausencia de otros compuestos). Esta propiedad es diferente a otros metales y a causa de ella, su comportamiento divergente que resulta en una mayor absorción en condiciones ácidas.

En el caso de los suelos ensayados por Yin *et al.*, (1996) cuando el pH se siguió aumentando la adsorción del Hg(II) disminuyó de forma rápida. Por ejemplo, del 89 ± 8 % de adsorción a pH igual a 4 se paso al 39 ± 11 % a un pH de 8,5. El descenso en la adsorción a medida que aumenta el pH es de menor rango cuando se ensaya la adsorción en componentes puros como la goetita, la bentonita, los oxihidróxidos de Fe y la sílice.

El factor de mayor peso para explicar el descenso de la adsorción del Hg sería, como hemos visto en el anterior apartado, la materia orgánica en disolución. Pero, también, el descenso en la concentración de la especie HgOH^+ o del Hg(OH)Cl cuando aumenta el pH.

Resultados diferentes a estos se obtuvieron en el estudio de la Universitat Jaume I de Castellón (UJI, 1999), con tasas de adsorción muy elevadas a pH neutros y básicos. En este caso, se consideró la influencia del pH sobre la adsorción para el rango entre 2 a 10,5 (2; 2,9; 4; 5; 6; 7; 8 y 10,5) fijando en todos los casos la concentración de cloruros en 800 mg/L y para una concentración de mercurio de 75 $\mu\text{g/L}$. La adsorción del mercurio fue muy intensa para casi todo el rango de pH (figura 7.34). A excepción del pH igual a 2, con el que disminuye la adsorción el 10%, para el resto de ensayos la adsorción no baja del 97%.

La diferencia de comportamiento de estos suelos con respecto a los de Yin *et al.*, (1996) se debe a la diferente textura del material empleado. En este caso, el suelo presenta una textura arcillosa (22% arena, 20% limos, 58% arcillas), mientras que de los 15 suelos testados por Yin *et al.*, (1996) sólo uno alcanzaba un 37% de arcilla y en la mayoría el contenido era menor al 20%.

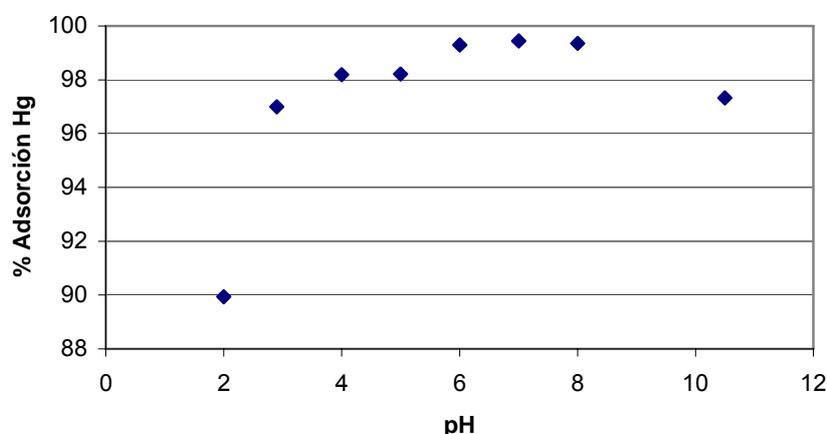


Figura 7.34. Adsorción del Hg a diferentes pH para una $[Cl^-] = 800 \text{ mg/L}$ en suelos de la Plana de Castellón (UJI, 1999)

En este caso, serían las arcillas las que dominarían el proceso de retención/movilización en este suelo. A pH bajos, las especies dominantes serían los complejos clorurados y la adsorción es menor, sin embargo cuando aumenta el pH se forman los hidroxicomplejos ($pK_1=2,60$; $pK_2=3,70$) y, al mismo tiempo, va aumentando la capacidad de adsorción de la arcilla, que comienza a hacerse importante a $pH > 5,5-6$ y sigue aumentando hasta pH entre 8 y 9 (Cala Rivero, 1995; Yin *et al.*, 1996). Los porcentajes de adsorción elevados se mantienen para un rango de pH grande, de modo que sigue siendo dominante la

adsorción en las arcillas y no existiría la formación de materia orgánica soluble en la suficiente cantidad para competir con la adsorción (bien por el tipo de materia orgánica existente, con poca cantidad de ácidos húmicos o bien porque el suelo tuviera muy poca materia orgánica).

3) El efecto de los cloruros

El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de los metales por dos mecanismos. En primer lugar, los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a los metales pesados en ciertos sitios de adsorción, no aquellos que involucren los mecanismos de adsorción específica pero sí aquellos con menor fuerza en las uniones. Será, sin embargo, la capacidad de los cloruros de formar complejos solubles y estables con el mercurio, la principal causa que afecte a la movilidad del metal.

El efecto de los cloruros sobre la tasa de adsorción del mercurio por la superficies de los minerales es muy importante (figura 7.35). La presencia de cloruros reduce el proceso de adsorción debido a la formación de complejos, que muestran una baja afinidad por las superficies de adsorción.

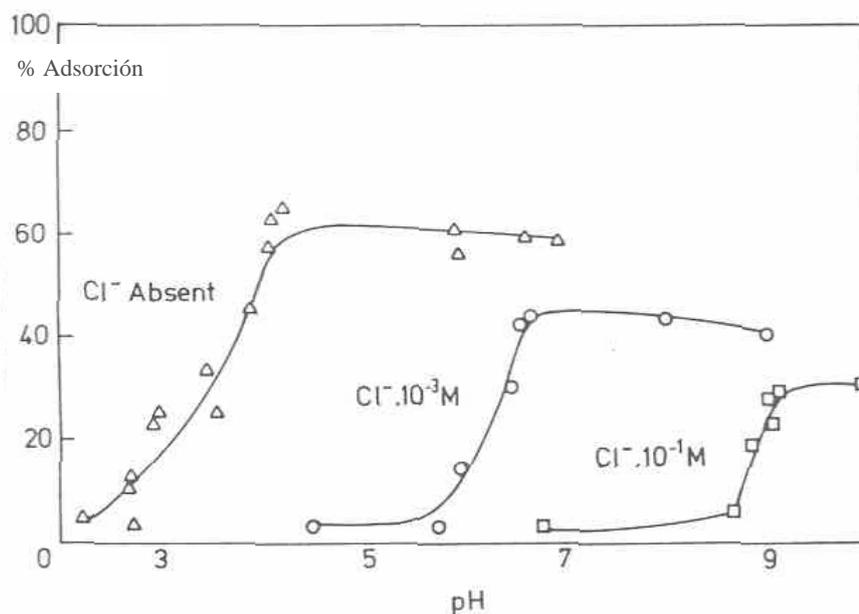


Figura 7.35. Adsorción de Hg(II) en sílice en función de pH de la disolución y de la $[Cl^-]$ (en (28) de Leckie y James –1974-).

Sin embargo, en los suelos, la importancia de los cloruros va a depender mucho de la composición de estos. Yin *et al.*, (1996) estudiaron su efecto en tres suelos con diferente contenido en materia orgánica y para diferentes valores de pH. El rango de variación de la concentración de Cl^- ensayado fue de 1×10^{-6} a 1×10^{-2} M (de 0,035 a 354,5 mg Cl^-/l , respectivamente) y el contenido de C orgánico fue de 1,2, 11,0 y 49,9 g/kg para cada uno de los tres suelos. En los dos suelos con mayor contenido en materia orgánica, no se observó apenas cambio en la adsorción a medida que se iba aumentando la concentración de Cl^- (figura. 7.36). Solamente, en el primer suelo, con el menor contenido en materia orgánica y para un pH de 3, se encontró que la adsorción disminuyó hasta, prácticamente, el 50%, a partir de este punto continua disminuyendo ligeramente con el aumento de la concentración de cloruros.

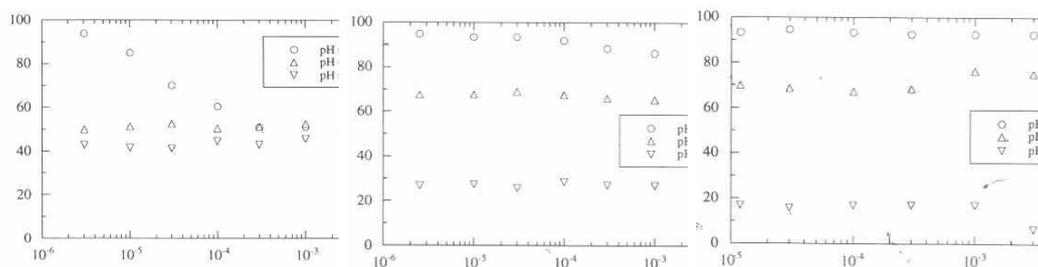


Figura 7.36: Porcentaje de adsorción frente a $[Cl^-]$ (mol/L) para tres diferentes pH y tres diferentes suelos: (a) 92% arena y $C_{org} = 1,2$ g/Kg, (b) 56% arena, 14% arcilla y $C_{org} = 11$ g/Kg, (c) 49% arena, 16 % arcilla y $C_{org} = 49,9$ g/Kg (Yin *et al.*, 1996).

Barrow & Cox (1992b) obtuvieron resultados similares, puesto que la adsorción del Hg en los suelos ensayados no se vio afectada por la adicción de Cl^- (3,5 mg/L) en el rango de pH de 6,7 a 7,4. Sin embargo, sí se produjo una disminución en la adsorción con la adicción de Cl^- en el rango de pH=4-4,5 (figura 7.37).

Considerando estos resultados, parece que el efecto del Cl^- está supeditado al contenido en materia orgánica y por lo tanto al pH. En condiciones de pH ácidas, la cantidad de materia orgánica disuelta en la solución del suelo es baja. Entonces, la especiación del Hg en los diferentes suelos sería similar y la adsorción del Hg dependerá de la interacción de las especies de Hg con las diferentes superficies de adsorción del suelo. Por eso, para el suelo con un contenido en materia orgánica bajo (el suelo con 1,2 g C_{org} /kg de Yin *et al.*, 1996), la adicción de cloruros reduce de forma significativa la adsorción de Hg a pH=3, ya que la mayoría de los sitios de adsorción en este suelo deben ser inorgánicos y para pH=3, gran parte del Hg(II) se encontraría como $HgCl_2$, especie que se adsorbe muy poco sobre las superficies inorgánicas. Cuando se va aumentando la concentración de Cl^- , la

fracción de HgCl^+ , Hg^{2+} y $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ disminuyen a medida que aumenta la del HgCl_2 y se produce un descenso de la adsorción del Hg. Para el contenido de materia orgánica intermedio (11,0 g C/kg), la adicción de cloruros disminuye sólo ligeramente la adsorción del Hg, desde el 95% adsorbido al 81%, y para el suelo con mayor contenido en materia orgánica (49,9 g C/kg), la adicción de cloruros apenas ha afectado a la cantidad de Hg adsorbido, del 95% al 91%. Parece claro que la materia orgánica forma uniones más fuertes con el Hg que los cloruros, de modo que cuando los suelos contienen una gran cantidad de materia orgánica, la mayoría del Hg se encontraría unido a ésta y no se vería afectado por el incremento en la concentración de los cloruros, al menos para concentraciones de cloruros hasta 354,5 mg/L. También podría ser posible que la materia orgánica del suelo pudiera unirse directamente con el HgCl_2 (Schuster, 1991).

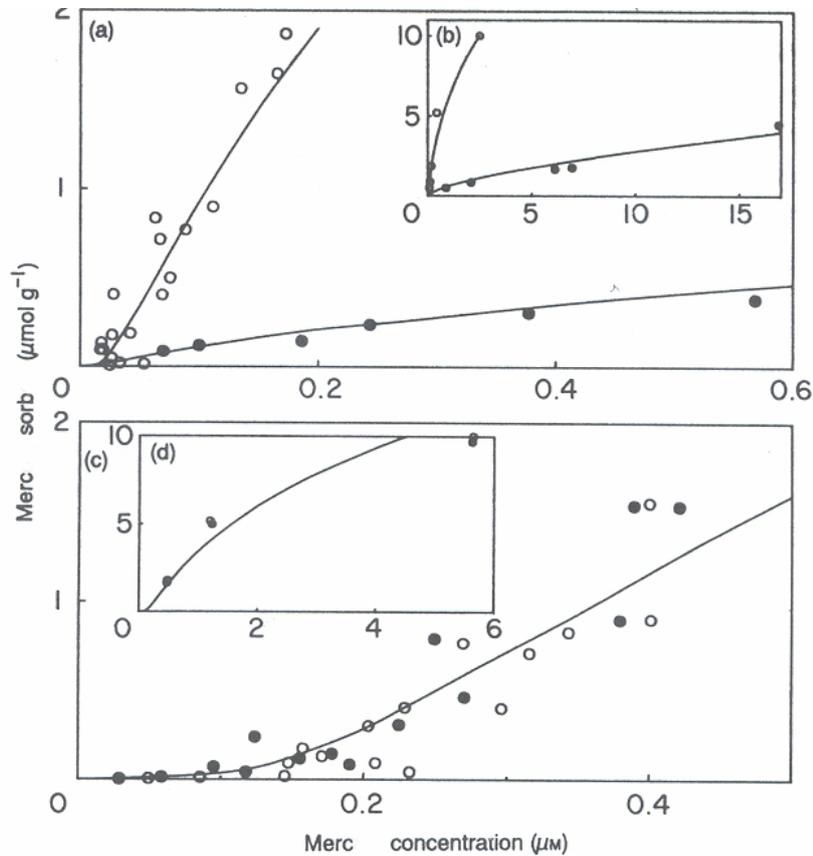


Figura 7.37. Efecto de la concentración de Cl^- en la adsorción de Hg (a y b) $\text{pH}=4-4,5$ y (c y d) $\text{pH}= 6,3-7$. $\circ = 0 \text{ M}$, $\bullet = 10^{-4} \text{ M}$ (3,5 mg/L) (Barrow & Cox, 1992b).

Un rango de concentración de cloruros más amplio se utilizó en el estudio de la Universitat Jaume I de Castellón (UJI, 1999). El contenido en Cl^- se varió desde 0 a 1.600 mg/L (0, 200, 400, 600, 800, 1.000, 1.200, 1.400 y 1.600) y se estudió su efecto para dos valores de pH, 2,9 y 7, y una concentración de Hg^{2+} de 75 $\mu\text{g/l}$. A pH de 2,9 se produce un descenso continuo a medida que la concentración de cloruros aumenta (figura 7.38), con un salto más brusco entre los 800 y los 1.000 (mg/L).

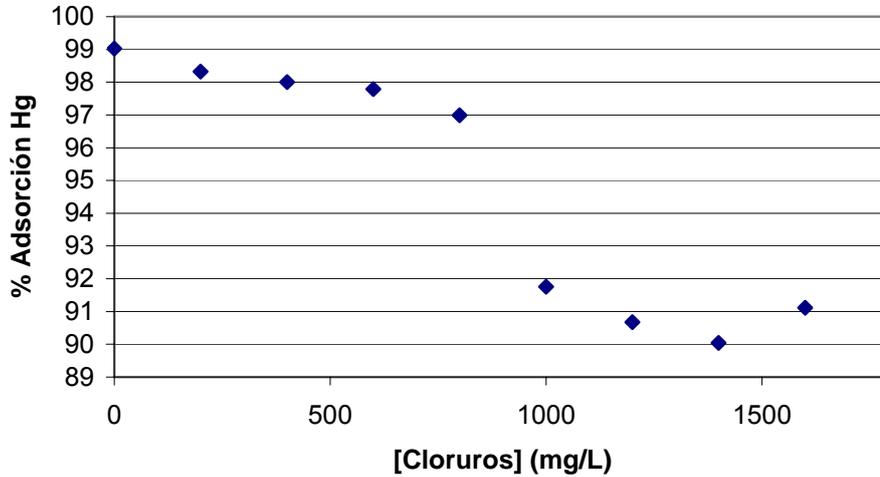


Figura 7.38. Adsorción con la variación en la concentración de los cloruros a un pH=2 (UJI, 1999).

Los resultados obtenidos para pH 7 (figura 7.39), muestran que la adsorción es independiente del contenido en cloruros, primando la adsorción de los hidroxicomplejos en la fracción arcilla sobre la formación de complejos clorurados o podría producirse, también, la adsorción de los cloro-complejos (MacLeod *et al.*, 1996).

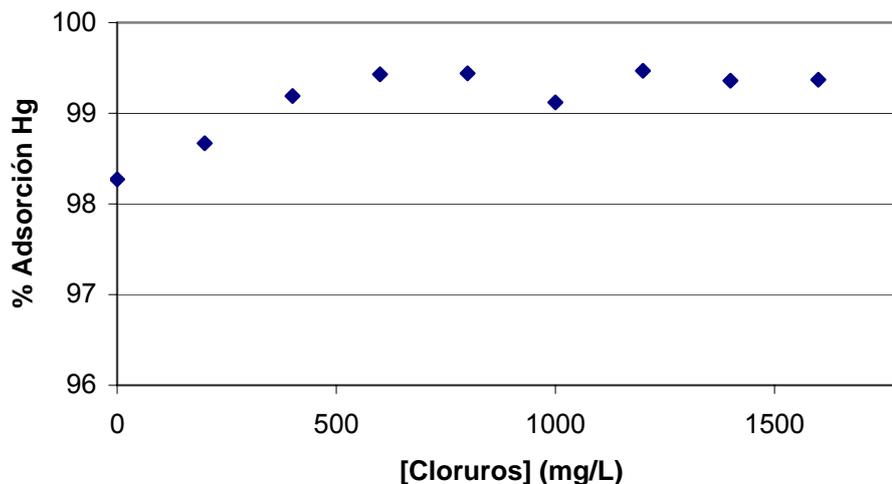


Figura 7.39. Adsorción con la variación en la concentración de los cloruros a un pH=7(UJI, 1991).

La movilización del mercurio en sedimentos debida al cambio en la química de la disolución de infiltración fue estudiada por MacLeod *et al.*, (1996). Con el fin de determinar el efecto que sobre la movilidad del mercurio debido a la lluvia ácida, tenía la sal aplicada en las carreteras contra la nieve y a las disoluciones de fertilizantes, se realizaron una serie de experimentos en batch y en columnas, tratando los sedimentos con soluciones de ácido nítrico diluido, fertilizantes 20-20-20, fertilizantes superfostato y disoluciones diluidas de cloruro sódico.

Los sedimentos utilizados, que fueron tomados en una cantera y caracterizaban al acuífero, contenían un bajo porcentaje de materia orgánica, menor del 1% y la granulometría era arenosa, con un tamaño de grano de grueso a medio. En los ensayos de batch, se estudió la desorción del mercurio producida por diferentes disoluciones de NaCl (de 0,1; 0,01; y 0,001 M -3.545; 354 y 35 mg Cl⁻/L, respectivamente-), una disolución al 1/1000 y al 1/100 de fertilizante 20-20-20, una disolución de HNO₃ de 10⁻³ M y agua destilada. En las columnas, se estudió el efecto que producía en la adsorción del mercurio una disolución de HNO₃ de 10⁻⁴M, una disolución del fertilizante 20-20-20, del superfosfato y una disolución de NaCl al 0,01M.

La desorción del Hg se vio facilitada por las disoluciones que contenían NaCl, seguida por la disolución de fertilizante 20-20-20 en un rango mucho menor. En los experimentos en batch, la disolución que mayor desorción de Hg produjo fue la de concentración 0,01 M, más que la de 0,1 o la de 0,001 M. La mayor movilización de Hg producida por la disolución de NaCl 0,01 M frente a la de concentración 0,1 M se debe a la especiación del Hg y la carga superficial de los minerales para las condiciones de pH y de concentración de Cl⁻ que se produce en cada caso. El pH de la disoluciones fue de 5,9-6,0 y para este pH

las superficies de los óxidos estarán positivamente cargadas y atraerán, pues, iones cargados negativamente. La especiación realizadas por estos autores (ver tabla 7.9), indica que la especie mayoritaria para la concentración de 0,1 M sería el HgCl_3^- (88% del total de especies de mercurio), especie muy móvil pero que, sin embargo, puede unirse por atracciones electrostáticas a las superficies positivas de las óxidos de hierro y aluminio. Además la movilización de los coloides de óxidos de Fe y Al disminuye con el aumento de la salinidad de la disolución.

Tabla 7.9. Resultados de especiación obtenida en el trabajo de MacLeod et al., (1996).

Especies (%)	NaCl 0,1 M	NaCl 0,01 M	NaCl 0,001 M
Hg^{2+}	0	0	0
HgCl^+	0	0	0,01
HgCl_2	6,35	41,75	85,93
HgCl_3^-	88,01	57,94	11,89
HgCl_4^{2-}	5,64	0,29	0,01
$\text{Hg}(\text{OH})^+$	0	0	0
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	0	0,01	2,17

En los experimentos realizados en columnas, la disolución de NaCl 0,01 M fue capaz de movilizar cerca del 60 % del Hg en los primeros volúmenes. La movilización del mercurio aumentó cuando, después de añadir la sal, se completó el tratamiento con una disolución ácida (10^{-4} HNO_3) (figura 7.40).

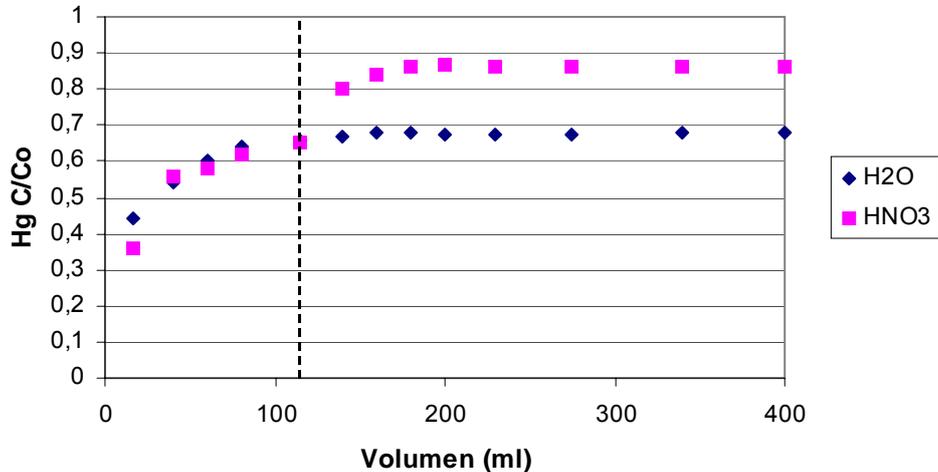


Figura 7.40. Desorción de Hg en una columna tratada con NaCl (0,01M). La línea discontinua muestra el cambio de tratamiento, agua destilada y disolución ácida (10^{-4} HNO₃) (MacLeod, et al., 1996).

El efecto de diferentes disoluciones inorgánicas en la movilización de mercurio desde los sedimentos arenosos en columnas se muestra en la tabla 7.10. Sin embargo, la disolución que obtuvo la mayor desorción fue la de fertilizante 20-20-20, que contiene nitrógeno orgánico en forma de urea, y que movilizó hasta un 90% del mercurio.

Tabla 7.10. Resultados de desorción de Hg en sedimentos arenosos en ensayos con distintas soluciones inorgánicas. MacLeod et al., (1996).

Solución	Concentración (M)	Fracción Hg liberado
H ₂ O desionizada	0	0,20
NaNO ₃	0,014	0,049
NaNO ₃	0,14	0,14
HNO ₃	0,001	0,36
HNO ₃	0,0001	0,22
NaCl	0,1	0,65
NaCl	0,01	0,82
NaCl	0,001	0,62

MacLeod *et al.*, (1996) consideran que, en el caso de una aplicación de mercurio superficial, el tiempo que tardaría el mercurio en alcanzar una profundidad de 24 m podría descender desde los 108 años a menos de los 50 años, si los sedimentos están sujetos al efecto de una disolución de 350 mg Cl⁻/L.

Por su parte, Grassi & Netti (2000) consideran que la intrusión marina en acuíferos costeros de la provincia de Grosseto, en el sur de la Toscana, que provoca su salinización, también es el factor principal responsable de la movilización del Hg presente tanto en mineralizaciones como formando parte de los sedimentos aluviales. El aumento en el contenido de los Cl⁻ está relacionado con el incremento en la concentración de Hg, aunque esta relación es diferente en las diferentes áreas (figura 7.41). Esto es probablemente debido a las condiciones locales diferentes, como son el pH, el potencial redox o la temperatura, o la abundancia relativa de la fase sólida de Hg presente en la vecindad de los pozos, lo cual puede explicar las diferencias encontradas en la zona de Monte Argentario, que se caracteriza con las muestras procedentes de dos pozos: el pozo C, el cual se sitúa aguas arriba del pozo Am, se encuentra más cerca de las mineralizaciones locales de Hg.

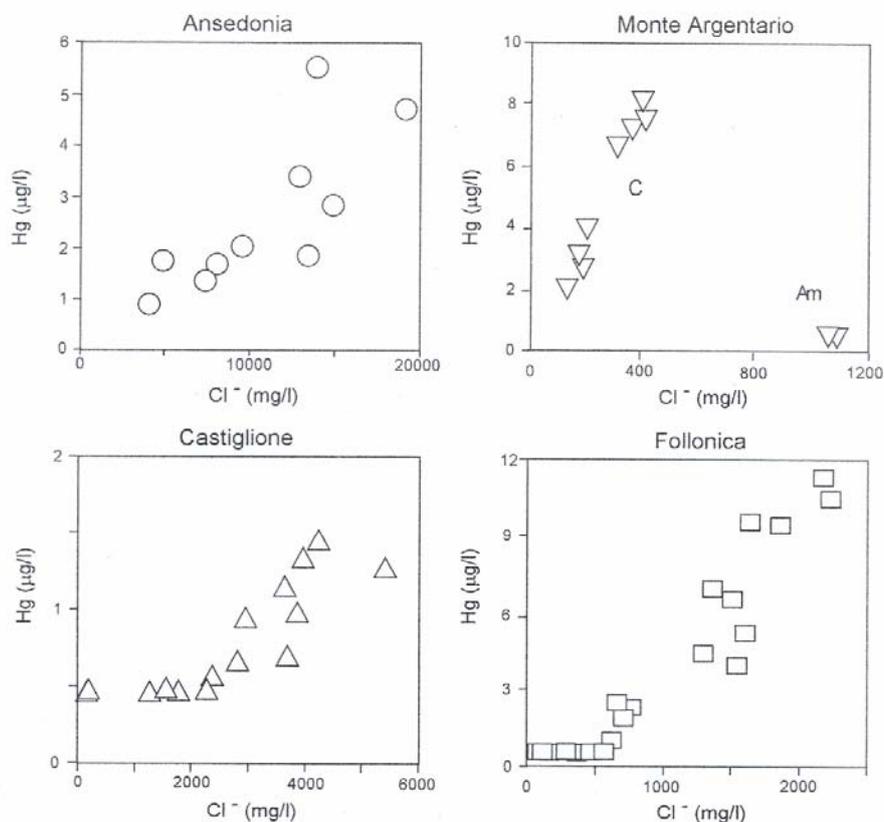


Figura 7.41. Hg frente a Cl⁻ en diferentes áreas en la provincia de Grosseto (Italia) (Grassi & Netti, 2000).

Estos autores establecen que el Cl⁻ podría aumentar la solubilidad del HgS cerca de 15 veces, a pesar de la insolubilidad que caracteriza a este mineral ($pK_s = -50,96$, de Schwarzenbach y Widemer - 1963-). Además la estabilidad del HgS disminuye cuando el ambiente se hace menos reductor y, en las condiciones encontradas en estos acuíferos italianos (pE entre 6,4 y 9,4), el HgS podría ser inestable (figura 7.20). Incluso, debido a la interacción durante más de 10.000 años entre el mineral y el agua del acuífero, la mayoría de cinabrio podría haberse transformado en formas solubles (Grassi & Netti, 2000).

Sin embargo, cuando estos mismos autores modelizaron el efecto de la intrusión marina (utilizando el programa Phreeqc y los datos termodinámicos de las bases del Minteq, suponiendo diferentes mezclas de agua de mar con agua pura, rangos de pH entre 6,3 y 8,0, un pE entre 6 y 10, y partiendo de un mol de Hg^0 y un mol de HgS) obtuvieron que los complejos clorurados no eran las especies predominantes hasta una salinidad mayor del 20% (4.340 mg Cl^-/L) sino que para un pE igual a 6, el Hg^0_{aq} y el $\text{Hg}^0_{\text{aq}}+\text{Hg}(\text{OH})_2$ prevalecen frente a otros compuestos a pH igual a 6 y 8, respectivamente, mientras que a pE igual a 10, la contribución del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ es fundamental y a pH 8, será la principal especie responsable de la movilización del Hg (Grassi & Netti, 2000).

A pesar de esto, el aumento en la proporción del agua de mar se relaciona la movilización del Hg (figura 7.42). Por otra parte, las condiciones más oxidantes produjeron un incremento en la cantidad de Hg disuelto, mientras que el pH parece que sólo tuvo efecto para los valores de pE más altos mientras que a pE igual a 6, no se observan muchas diferencias para los dos pH tratados.

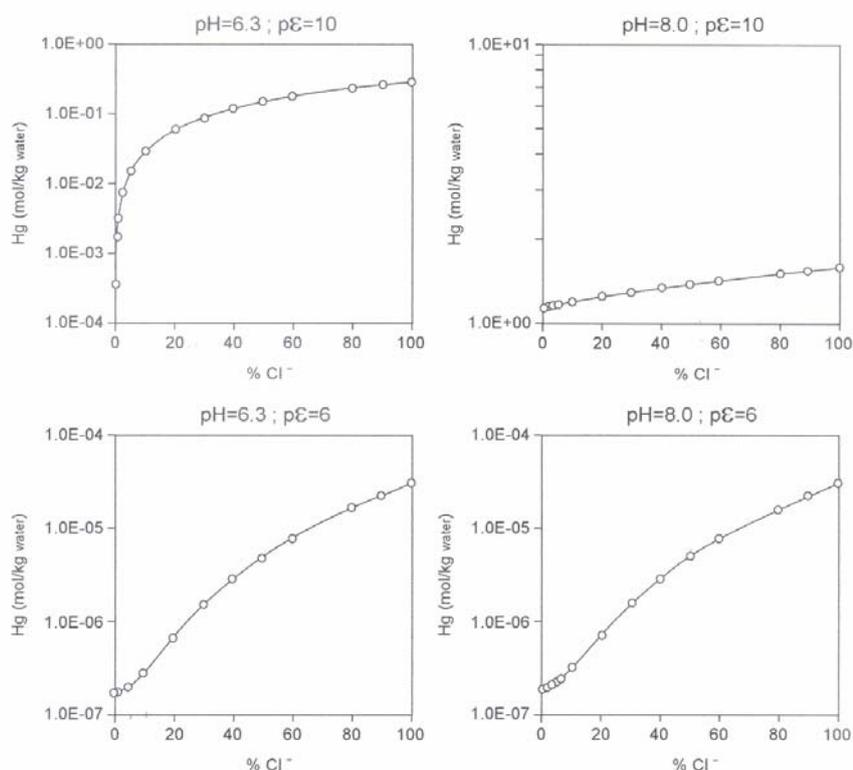


Figura 7.42. Total Hg disuelto frente a una mezcla agua mar-agua pura (100%=21,7 g Cl⁻/L), datos obtenidos de modelización con Phreeqc para 1 mol de Hg⁰ y un mol de cinabrio. Los valores de pH y pE se indican en las gráficas (Grassi & Netti (2000)).

Por parte, Barringer *et al.*, (2004) encontraron, en las muestras tomadas en un acuífero detrítico de la Plana de New Jersey, que concentraciones de Hg_f (mercurio filtrado) por encima de la concentración de fondo (>0,01 µg/L) coincidían con las muestras que también presentaban Cl⁻, NO³⁻ así como otros constituyentes mayoritarios, por encima de la concentración de fondo. Los análisis de correlación indicaron que varios de estos iones se correlacionaban con el Hg_f para el rango de concentración menor a 0,1 µg/L (el Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ y NO³⁻ fueron colineales), sin embargo el número de correlaciones desciende sustancialmente para las concentraciones más

elevadas ($> 0,1 \mu\text{g/L}$), e incluso se convierte en una relación negativa. No obstante, los resultados realizados con ANOVA utilizando las diferentes variables distribuidas por rangos mostraron que para dos grupos ($\text{Hg}_f > 0,1 \mu\text{g/L}$ y $< 0,1 \mu\text{g/L}$), y para tres grupos ($\text{Hg}_f > 0,1 \mu\text{g/L}$, $0,001-0,1 \mu\text{g/L}$ y $< 0,001 \mu\text{g/L}$) las concentraciones más elevadas de Cl^- y Na^+ estaban asociadas con los grupos de Hg_f de mayor concentración y las concentraciones más bajas de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- y NO_3^- sin embargo, con los grupos de baja concentración de Hg_f . En todo caso, las concentraciones de los iones mayoritarios en el acuífero eran muy bajas: la media del ión Cl^- de $3,2 \text{ mg/L}$, el valor para el SO_4^{2-} de $5,6 \text{ mg/L}$ y para la suma de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ resultó menor a $0,1 \text{ mg N/L}$).

Por otro lado, Yamamoto (1996) estudió el proceso de oxidación del Hg^0 en medio acuáticos y observó como el Cl^- estimula el paso de la especie elemental acuosa a Hg^{2+} y, por tanto, que el mercurio siga en disolución y no se emita a la atmósfera. Esta reacción está favorecida por los pH bajos y con la temperatura ($5-35^\circ\text{C}$), aunque temperaturas más elevadas pueden actuar de modo contrario, favoreciendo la volatilización del Hg^0 . Este mismo efecto estabilizador del Hg en disolución, lo tienen los complejos orgánicos (Yamamoto, 1996).

4) El efecto de las características del suelo (minerales de la arcillas, los oxihidróxidos de Fe y Mn, superficie específica, etc).

Yin *et al.*, (1996) probaron el comportamiento de tres suelos en los que se había eliminado la materia orgánica, esto provocó que la adsorción disminuyera significativamente para pH bajos, puesto que

para estos pH la adsorción esta dominada por la materia orgánica. Sin embargo, para pH neutros y alcalinos la adsorción se produce en mayor grado (con respecto a los suelos con su cantidad original de materia orgánica), ya que a medida que aumenta el pH y sin materia orgánica soluble que lo impida, se pueden formar hidroxicomplejos que se unirán a los oxihidróxidos de hierro y manganeso y a la arcilla (figura 7.43).

La diferencia en el valor de pH en el cual se produce los máximos de absorción de Hg(II) en los distintos suelos en los que se ha eliminado la materia orgánica, correspondería a la diferente composición de cada suelo. En el suelo nº 12, el aumento de la adsorción cuando se aumenta el pH es continuo, alcanzándose un máximo a pH=7-8. Por los valores del contenido en arcilla (14%), en materia orgánica (11 g C/kg) y en la Capacidad de Intercambio Catiónico CIC (4,20 cmol_c/kg), y comparando con los valores de estos parámetros en el suelo nº 8, se puede considerar que la mayor CIC de este suelo procedería de la fracción arcillosa, y el comportamiento de adsorción estaría en consonancia con lo observado por Anderson (1979), es decir, que la adsorción del Hg(II) en los minerales de la arcilla aumenta hasta pH entre 8 a 9.

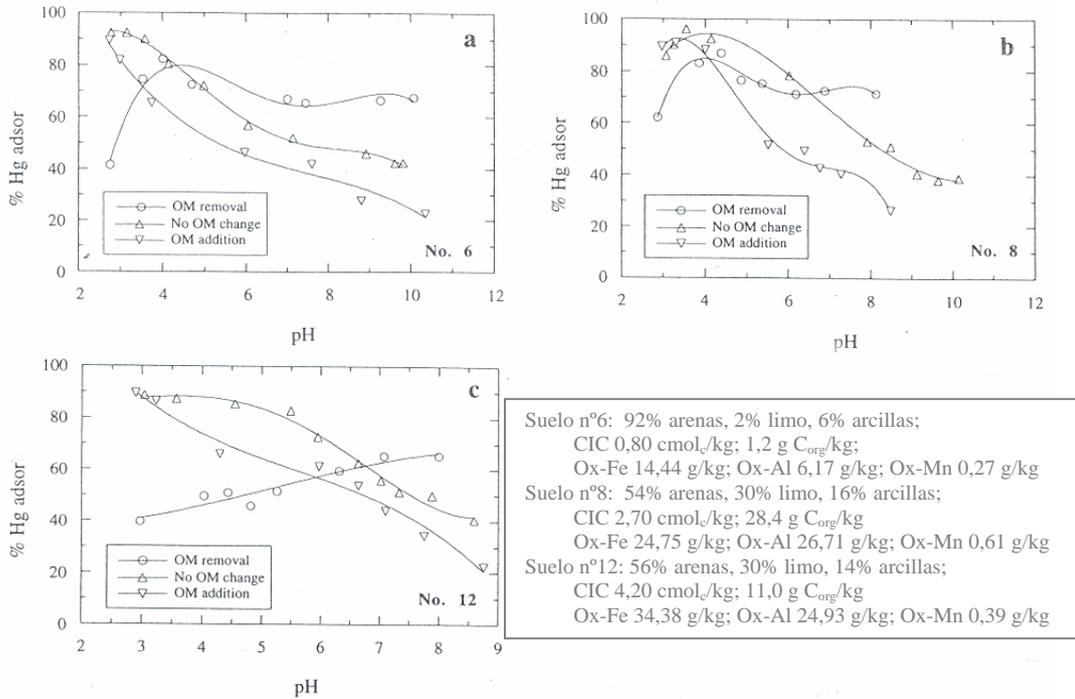


Figura 7.43. Comparación de la adsorción en los suelos nº 6, 8 y 12 cuando se ha eliminado la materia orgánica, se añade materia orgánica y en su estado natural (Yin et al., 1996).

En los otros dos suelos, se alcanza un máximo a pH=4 y al continuar aumentado el pH se produce un descenso en la cantidad de Hg absorbido, aunque este descenso es de menor calibre que el que se produce en presencia de la materia orgánica. En el suelo nº 6, el contenido de la fracción arcilla en uno de estos suelos es muy pequeño (6%) y tiene muy baja la CIC (0,80 cmol_c/kg), en el otro suelo, aunque el contenido de arcilla es mayor, la CIC (2,70 cmol_c/kg) provendría fundamentalmente de la materia orgánica (28 g C/kg), de modo que no existirían superficies de adsorción inorgánicas (arcillas) en las que el aumento del pH favorecería la adsorción, y ésta estaría dirigida más por la formación de hidroxicomplejos.

Otro componente que también ha podido intervenir en la diferencia entre los máximos de pH son los óxidos de hierro. La adsorción de Hg(II) en la goetita aumenta a medida que aumenta el pH, hasta un pH comprendido entre 6,2 y 8,5 (Barrow & Cox, 1992b). El suelo que presenta el desplazamiento del máximo de absorción, a pH más altos, contiene más óxidos de hierro totales que los otros dos suelos y por tanto estos compuestos han podido colaborar también en este desplazamiento.

La cantidad de Hg adsorbido se comparó con diferentes parámetros de suelos (materia orgánica, óxidos de Al, Fe y Mn, capacidad de intercambio catiónico y área superficial). Para un pH de 4, se encontró que la adsorción aumentaba exponencialmente con el aumento de cada uno de estos parámetros (Yin *et al.*, 1996). Considerando los coeficientes de regresión, la importancia de estos parámetros en la adsorción del Hg siguió la siguiente secuencia:

AS (b=0,80) > Al (b=0,42) > MO (b=0,30) > Mn (b=0,05) > CIC (b=-0,10) > Fe (B=-0,24)

Cuando se incluyeron en la regresión los tres primeros parámetros (AS, Al y MO), el coeficiente de correlación fue de 0,94, solamente 0,01 más bajo que el que obtuvo con los seis parámetros y se definió, la adsorción, con la siguiente ecuación de correlación:

$$\text{Log Ads} = -3,090 + 0,013 \log \text{MO} + 0,035 \log \text{Al} + 0,077 \log \text{AS}$$

La adsorción también relacionó con la curva granulométrica de los suelos (Yin *et al.*, 1996). Los suelos con mayor porcentaje de arena (85-92%), que a su vez presentaban un bajo contenido en materia orgánica, fueron los que retuvieron las cantidades de Hg más bajas. Por otro lado, en un suelo con tamaño de partícula más fino (37% limo

y 18% arcilla) pero igualmente con bajo contenido en materia orgánica, se absorbió mayor cantidad de Hg(II) para la mayor parte del rango de pH.

Sin embargo, también, parece claro que la adsorción en los minerales de la arcilla dependerá de la cantidad de materia orgánica presente en el suelo (figura 7.44). La adsorción del mercurio en diferentes minerales de la arcilla ha sido testada por diversos autores para diferentes condiciones y, queda claro, que la adsorción en estas superficies disminuye cuando se añade materia orgánica. La adicción de ácido húmico disuelto (100 $\mu\text{g/g}$ COD) produce un cambio en la adsorción del Hg(II) en la illita, reduciéndose en cerca del 35 % (figura 7.44). También se observó la disminución de la adsorción en superficies minerales con la presencia de glicina, leucina, acetato o cianuros.

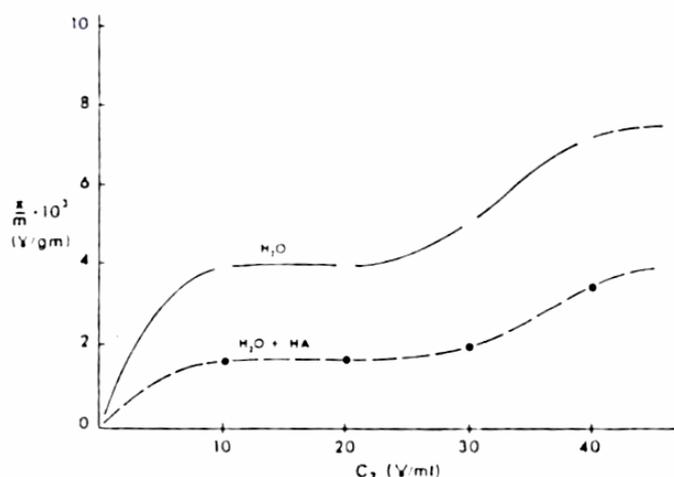


Figura 7.44. Isotherma de adsorción del Hg(II) en la Illita a pH 6, con y sin presencia de ácidos húmicos (Schuster, 1991).

Sin embargo, como muestran los ensayos de la Universidad Jaume I de Castellón (UJI, 1999), cuando la fracción arcilla es abundante (en este caso un 58 %), la adsorción que se produce es muy importante y apenas variará con el pH y, por tanto, con la materia orgánica.

La relación entre la materia orgánica y el contenido de arcillas en la movilización/retención del Hg, también fue estudiada por Biester *et al.*, (2002), quienes examinaron los lixiviados de diferentes suelos (13 suelos en la zona S1 ricos en materia orgánica -16 % C_{org} -, 14 suelos en la zona S2 que tienen un menor contenido en C_{org} ,7,10 %, pero mucho más alto contenido en arcilla –alcanza el 75%- y 12 en la zona S3 que tienen bajo contenido en materia orgánica y en arcilla, tratándose de suelos arenosos de grano fino a medio) obtenidos mediante agitación durante 24h en una disolución de agua desmineralizada. El mercurio de estos suelos procedía de la contaminación provocada por plantas de cloro álcali y llegó al suelo por deposición atmosférica. La media del mercurio encontrado en los lixiviados de estos suelos varió entre 9,25 (S2) y 33,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (S1), que corresponde al 0,71 y 3,51 %, respectivamente, del mercurio total y la especie encontrada en su mayoría, más del 90% del total de Hg soluble, correspondía a complejos orgánicos del Hg (no reactivos). Por su parte, el Hg en los lixiviados de las muestras obtenidos en los suelos S3 (15,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, que corresponde al 1,5 % del mercurio total presente en estos suelos) también se encuentra formando complejos con uniones fuertes, pero en una proporción menor, comparada con los suelos S1 y S2. Los complejos reactivos o con uniones débiles de Hg (obtenidos por reducción con NaBH_4) alcanzan de media el 35%, y superan el 50% del total de Hg soluble en algunas muestras.

Comparando estos resultados con el contenido de materia orgánica y la distribución del tamaño de grano en los diferentes suelos, se demuestra la conexión entre las especies del Hg en la solución del suelo y la composición de estos, siendo la solubilidad del Hg más alta en suelos con alto contenido en materia orgánica y bajo contenido en arcilla mientras que la retención es mayor cuando la proporción de arcilla es grande. Además, estos componentes del suelo pueden inhibir la movilidad del Hg a través de la adsorción de los complejos fúlvicos y húmicos del Hg.

De nuevo, y de acuerdo con esto, las concentraciones más altas de Hg en solución se encuentran en los suelos S1 que muestran alto contenido en materia orgánica y bajo porcentaje de arcillas. En ellos, el porcentaje medio del Hg soluble total fue aproximadamente de un 3% que supera en un factor de 4,6 y de 2 al encontrado en los suelos S2 y S3, respectivamente.

La concentración media de mercurio en los lixiviados de los suelos S2 no superan los $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, un 0,71% del Hg total, que significa el valor más bajo para los tres sitios investigados, aunque el contenido de Hg en estos suelos se encuentre en el mismo rango que los suelos S1, y el contenido de C_{org} es también alto. Sin embargo, su contenido en arcilla es muy alto y se favorece la formación de los complejos organominerales insolubles. Por otra parte, la cantidad de Hg reactivo y complejos solubles débiles en estos suelos muestran una gran variedad pero en 7 de las 13 muestras, esta fracción de Hg estuvo por debajo del límite de detección ($< 1 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esto se explicaría si se tiene en cuenta que los compuestos de Hg reactivos y los complejos de Hg débiles pueden ser adsorbidos e inmovilizado eficazmente por los componentes arcillosos del suelo. Por tanto, la movilidad de estos

complejos en los suelos depende de la presencia de la arcilla más que de la materia orgánica.

Finalmente, el porcentaje medio de Hg soluble en los suelos S3 es de 1,5%, el cual es aproximadamente un 50% más alto que el encontrado en los suelos S2, y en un factor de 2,34 más bajo que en suelos S1. El contenido de complejos orgánicos de Hg en los lixiviados en estos suelos tiene que ser bajo puesto que también lo es su contenido en materia orgánica. Por otro lado, los componentes de la arcilla que podrían inmovilizar los compuestos de Hg reducibles con NaBH_4 se encuentran, también, casi ausentes en estos suelos arenosos y por tanto, la predominancia de estos compuestos en los lixiviados se puede explicar considerando que tienen lugar una adsorción débil entre el Hg y los componentes minerales de este suelo.

Biester *et al.*, (2002) también estudiaron la distribución del Hg en los perfiles de varios suelos y encontraron que la contaminación en Hg alcanzaba los 20 cm en aquellos en los que el Hg soluble se encontraba unido a compuestos orgánicos siguiendo, además, la distribución de la materia orgánica. Sin embargo, en otros suelos arenosos y sin apenas materia orgánica la contaminación no superó los 5 cm, lo que se explicó considerando que el Hg reactivo fue retenido en las superficies de adsorción de los minerales.

Sin embargo, los experimentos llevados a cabo por MacLeod *et al.*, (1996), mostraron que el mercurio puede ser muy móvil en sedimentos arenosos y que esta movilización puede aumentarse por la infiltración de sales, en concreto el NaCl, o por fertilizantes.

5) Otros factores

Precisamente, la movilización del mercurio en los suelos puede verse favorecida por las soluciones de ciertos fertilizantes que se aplican a los cultivos. Como se acaba de comentar en el anterior apartado, MacLeod *et al.*, en 1996, realizaron ensayos de movilización del mercurio en sedimentos tratados con Hg y con textura arenosa utilizando, entre otras disoluciones, dos de fertilizantes: superfostato y fertilizante 20-20-20. Esta última provocó la movilización del mercurio hasta un 90% (figura 7.45).

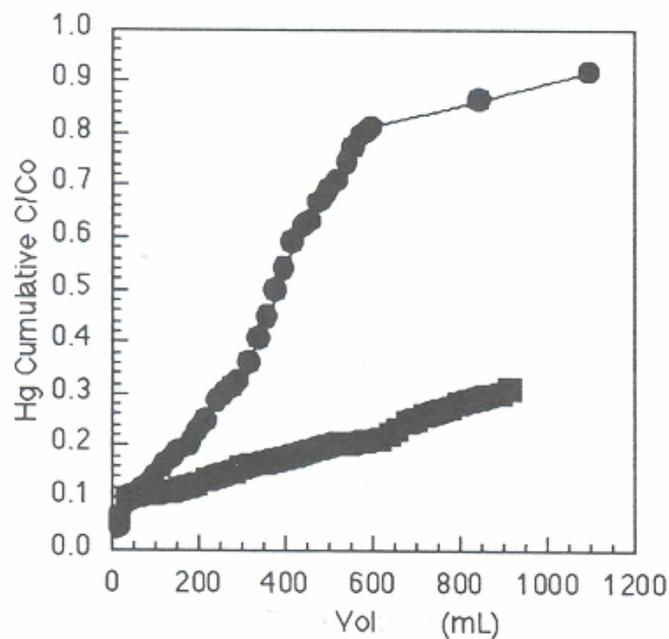


Figura 7.45. Desorción del Hg en ensayos de columnas rellenas con sedimentos arenosos utilizando una disolución de superfostato (■) y fertilizante 20-20-20 (●) (MacLeod *et al.*, 1996).

Además y dado que después de las aplicaciones de fertilizantes en los suelos pueden producirse precipitaciones o riegos, también se estudio el efecto del tratamiento combinado de fertilizante y una disolución de HNO_3 10^{-4}M (asemejando un caso de lluvia ácida) y de

agua destilada y en ambos casos la movilización del mercurio se vio drásticamente disminuida al 20% y se mantuvo a ese nivel constante (figura 7.46).

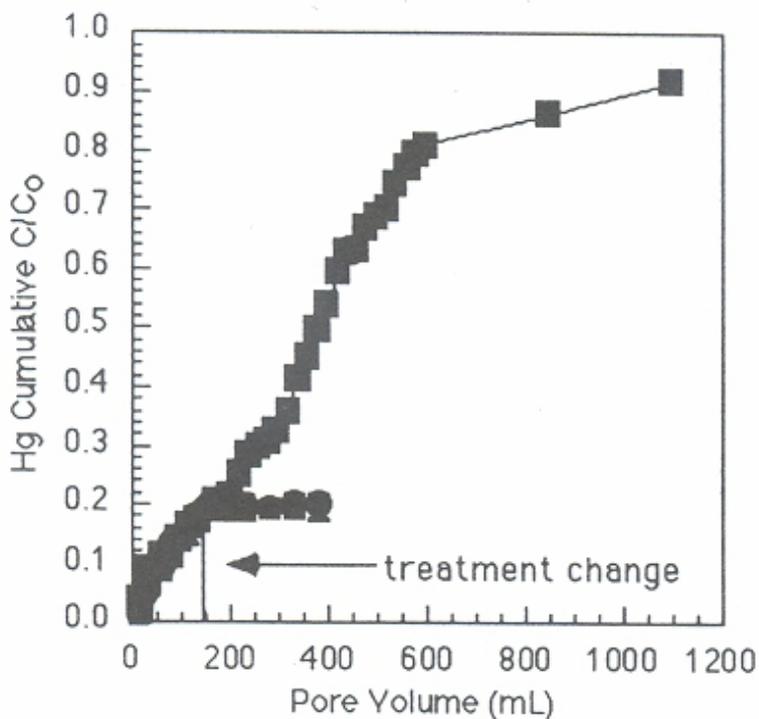


Figura 7.46. Desorción del Hg en ensayos de columnas rellenas con sedimentos arenosos utilizando una disolución de fertilizante 20-20-20 (■), seguida por agua destilada (●) y por HNO₃ (▲) (MacLeod et al., 1996).

Las soluciones de fertilizantes pueden actuar en la movilización del mercurio de dos modos diferentes. Por un lado, aumentan la actividad microbiana en el suelo y este aumento puede beneficiar la movilización. Sin embargo, el efecto de estos compuestos tiene más que ver con el contenido en nitrógeno orgánico que puedan contener estos preparados como lo muestra el diferente grado de desorción provocado por la disolución de superfosfato y la de fertilizante 20-20-20

Mientras que éste último alcanzó a movilizar un 90% del Hg, el superfosfato llegó al 30%.

MacLeod *et al.*, (1996) consideran que, para el caso de una contaminación superficial de mercurio en una zona sujeta a irrigación por una disolución de fertilizantes 20-20-20, el tiempo que tardaría el mercurio en alcanzar una profundidad de 24 m podría descender desde 108 años a 50-60 años.

7.3.8. El mercurio en acuíferos

Los casos de contaminación por mercurio, o por otros metales pesados, de acuíferos descritos en la literatura son escasos.

En concreto, si se consideran acuíferos detríticos, el movimiento del contaminante a través del acuífero es muy lento lo que facilitaría su retención y adsorción sobre las partículas de la materia orgánica, arcillas y limos. Estos fenómenos son muy importantes ya que protegen al acuífero de una manera muy eficaz de la contaminación y para que un vertido de mercurio llegue a afectar la calidad del agua deberá superar estos procesos y, por tanto, se deben recibir grandes aportes de residuos y además deben ser prolongados en el tiempo, esto es, del orden de varios años sino decenas.

Si además se tiene en cuenta el espesor de la zona no saturada, donde los procesos de adsorción y retención son todavía mayores, la contaminación de las aguas subterráneas se hace muy difícil. Sin embargo, aunque la contaminación de acuíferos detríticos no es un hecho que se pueda dar con facilidad existen varios casos que muestran que sí se puede producir.

En varios acuíferos de la costa atlántica de los Estados Unidos de América, se han encontrado concentraciones de mercurio mayores de 2 $\mu\text{g/L}$. El origen de esta contaminación ha sido atribuido tanto a actividades antrópicas como a un origen natural (31). Uno de estos acuíferos, el Kirkwood Cohansey en la Plana de Nueva Jersey, ha sido estudiado por varios autores (Murphy *et al.*, 1994; MacLeod *et al.*, 1996; Barringer *et al.*, 2004). Se trata de un caso parecido al de la Plana de Castellón, por tratarse de acuífero detrítico cercano a la costa y en el que se ha encontrado, durante las dos últimas décadas, concentraciones de Hg mayores de 2 $\mu\text{g/l}$ en el agua procedente de pozos de uso doméstico. Murphy *et al.*, (1993) muestrearon pozos con una profundidad inferior a 46 m y de los 33 pozos muestreados, 16 mostraron una concentración de mercurio superior a 2 $\mu\text{g/L}$, con un máximo de 36 $\mu\text{g/L}$. En los análisis de especiación química la mayor parte del mercurio (>90%) apareció en forma de HgCl_2 . Se encontraron, además, considerables concentraciones de mercurio volátil en forma de Hg^0 y en ciertas ocasiones también apareció metilmercurio.

Para establecer el origen del mercurio se consideraron las correlaciones entre las concentraciones de mercurio obtenidas y ciertos parámetros como la temperatura, el pH y las concentraciones de cloruro, sulfato y nitrato. La relación más significativa se encontró entre los niveles de mercurio y las concentraciones de cloruro y nitratos, aunque el factor de correlación no fue muy alto (0,34 y 0,29 respectivamente).

En todo caso, las concentraciones de ambas sustancias son muy bajas en relación con los valores encontrados en la Plana de Castellón (la media para los cloruros fue de 12,8 mg/L y para los nitratos de 6,16 mg/L) y el pH fue más bajo (igual a 5). Aunque, a pesar

de las concentraciones de estos dos compuestos no son excesivamente elevadas, sí que se encontró que eran mayores en los pozos con mercurio mayor de $2 \mu\text{g/L}$ que en los pozos en los que la concentración de mercurio fue menor de este límite, lo que llevo a estos autores a pensar en una contaminación relacionada a las actividades agrícolas, probablemente debidas al uso histórico de pesticidas, puesto que tanto el cloruro mercurioso como el mercúrico fueron utilizados en los cultivos de esta zona (se han podido indicar dosis recomendadas entre 2-5 Kg/ha -43-), mientras que el fenilmercurio se utilizó en huertos.

En 2003 cerca del 6-10% de los pozos muestreados superaron los $2 \mu\text{g/L}$. Sin embargo, Barringer *et al.*, (2004) encontraron que el número de pozos con mercurio había disminuido y de un total de 105 pozos, sólo 4 superaron $1 \mu\text{g/L}$ (3,8; 3,4; 2,2 y $1,3 \mu\text{g/L}$ respectivamente). También la mineralización del agua fue menor, sólo ligeramente más alta que la de lluvia y, en general, los valores para todos los iones mayoritarios resultaron bajos: la media del ión Cl^- fue de $3,2 \text{ mg/L}$, el valor para el SO_4^{2-} de $5,6 \text{ mg/L}$ y para la suma de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ menor a $0,1 \text{ mg N/L}$.

Estos autores consideraron que los suelos y los sedimentos del acuífero pueden ser fuentes de Hg, puesto que los suelos de las zonas sin desarrollo mostraron mayor contenido en el metal que los suelos que han sufrido acciones antrópicas, y que puede movilizarse debido a las perturbaciones sufridas en ellos. De hecho, en la relación del Hg_f con otros constituyentes se encontró que concentraciones de Hg_f por encima de la concentración de fondo ($>0,01 \mu\text{g/L}$) coincidían con las muestras que también presentaban los Cl^- , los NO_3^- y otros constituyentes mayoritarios por encima de la concentración de fondo.

Los análisis de correlación indicaron que varios de estos iones se correlacionaban con el Hg_f para el rango de concentración menor a $0,1 \mu\text{g/L}$ (el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- y NO_3^- fueron colineales), sin embargo el número de correlaciones desciende sustancialmente para las concentraciones más elevadas ($> 0,1 \mu\text{g/L}$), e incluso se convierte en una relación negativa. Por otro lado, los resultados realizados con ANOVA utilizando las diferentes variables distribuidas por rangos mostraron que para dos grupos ($Hg_f > 0,1 \mu\text{g/L}$ y $< 0,1 \mu\text{g/L}$), y para tres grupos ($Hg_f > 0,1 \mu\text{g/L}$, $0,001-0,1 \mu\text{g/L}$ y $< 0,001 \mu\text{g/L}$) las concentraciones más elevadas de Cl^- y Na^+ estaban asociadas con los grupos de Hg_f de mayor concentración y las concentraciones más bajas de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- y NO_3^- , sin embargo, con los grupos de baja concentración de Hg_f (siempre considerando que estos iones se encuentran en concentraciones muy bajas).

Por tanto, las muestras con las concentraciones de Hg_f más altas se también presentaban una degradación de su calidad más importante, con mayores concentraciones de Na^+ , Cl^- y NO_3^- , aunque las concentraciones más elevadas de Hg_f no corresponden directamente con las concentraciones más altas de estos constituyentes. Lo mismo sucede con el parámetro (Carbono Orgánico Disuelto (COD), a pesar de la gran afinidad del Hg con la materia orgánica y aunque se encontraron correlaciones positivas para concentraciones de $Hg_f < 0,1 \mu\text{g/L}$, las concentraciones más elevadas del metal no se encuentran en las muestras con valores de COD más altos.

La presencia de Hg en forma de partículas o en coloides (aunque en las muestras -4 parejas- en las que se tomaron doble muestra, filtrada y sin filtrar, no se observó diferencia, en estudios

previos de estos autores sí que se encontraron valores distintos, siendo cerca de dos veces más alta la concentración de Hg en la muestra sin filtrar que en la filtrada) podría explicar la baja correlación para las concentraciones altas de Hg_f y de los constituyentes disueltos del agua.

En este acuífero también se estudió si existían relaciones espaciales y líneas de flujo, sin embargo, no se pudieron establecer en ningún caso plumas o patrones de distribución y ésta fue dispersa y heterogénea.

Otro caso de contaminación con muchos puntos en común con la Plana de Castellón, se ha producido en varios acuíferos costeros en el sur de la Toscana, donde se ha detectado la presencia de mercurio desde mediados de los años noventa (Protano *et al.*, 2000; Grassi & Netti, 2000). En esta parte de Italia son frecuentes las mineralizaciones de mercurio, encontrándose a unos 50 km las minas de mercurio de Mt. Amiata, terceras a nivel mundial. Sin embargo y a pesar de que el mercurio se encuentra tanto como mineralizaciones como en el material clástico dentro de los sedimentos aluviales, el agua subterránea no mostró contenidos significativos de Hg hasta la fecha indicada, cuando varios pozos, que captaban tanto el acuífero detrítico como el carbonatado, presentaron concentraciones superiores a 1 µg/L (se han llegado a alcanzar los 11,2 µg/L). Otra característica en común con la Plana de Castellón, es que la zona ha sido objeto de un importante incremento en la explotación del agua subterránea.

En esta zona se desarrollaron, al mismo tiempo, dos estudios diferentes con el objetivo de establecer el origen de la presencia del mercurio. Grassi *et al.*, (2000) señalaron a la intrusión marina como el principal factor responsable de la movilización del mercurio presente en las mineralizaciones y explicaron las excepciones que se producen en

la relación $[Hg]-[Cl^-]$ como un producto de la variación en las condiciones locales de parámetros como el pH, el Eh y la T^a , así como por las diferencias en la cantidad de Hg presente en la fase sólida. Además, estiman que el Cl^- podría aumentar la solubilidad del HgS cerca de 15 veces, a pesar de la insolubilidad que caracteriza a este mineral ($pK_s = -50,96$, de Schwarzenbach y Widemer -1963-). Asimismo, la estabilidad del HgS disminuiría cuando el ambiente se hace menos reductor y, en las condiciones encontradas en los acuíferos italianos (pE entre 6,4 y 9,4), el HgS podría ser inestable y el contacto durante, al menos, 10.000 años con el agua del acuífero podría haber transformado el mineral de cinabrio en formas solubles, a pesar de la baja cinética de esta reacción e incluso, considerando condiciones más reductoras que las encontradas (34).

Por su parte, Protano *et al.*, (2000), encontraron que la especie mayoritaria de mercurio era la forma elemental (analizada en muestras sin acidificar y sin filtrar), unida a la materia en suspensión. La unión del mercurio elemental con la materia en suspensión puede explicarse debido a su baja solubilidad en el medio acuoso y su tendencia a escapar de este medio uniéndose a la materia en suspensión. El origen de la contaminación para estos autores también estaría relacionado con la larga historia de minería de la zona pero procedería del acumulo de grandes cantidades de residuos contaminados y la subsiguiente contaminación de las aguas marinas costeras, a través de los ríos, la fase inicial de la entrada de mercurio en los acuíferos. Esta teoría se basa en la presencia en muestras de agua marina de contenidos de mercurio anómalo, entre 0,2 y 0,3 $\mu g/L$, al menos un orden de magnitud más que alto que el contenido normal de mercurio en el mar. El cambio de condiciones del agua marina cuando entra en la zona de mezcla, hace que la especie mayoritaria en el mar, el $HgCl_4^{2-}$, se inestabilice y

para valores de pE menores de 4, la estabilidad del Hg^0 aumenté. Por tanto, se trataría de un mecanismo de generación de Hg gaseoso, provocado al entrar el agua marina en un medio más reductor, lo que explicaría la coincidencia entre la intrusión marina que ha sufrido la zona con la aparición de la contaminación por Hg^0 . Sin embargo, para las muestras tomadas en el estudio, la correlación entre los cloruros y el mercurio no es directa y es menor que la encontrada por Grassi.

También fue el Hg^0 la especie mayoritaria encontrada en un acuífero alemán (Schöndorf, *et al.*, 1999). En este caso se han alcanzado niveles de contaminación muy importantes, uno de los más significativos encontrados en acuíferos. El origen de la contaminación se debe a una planta de tratamiento de madera que utilizaba HgCl_2 como antiséptico y que se considera ha vertido, a lo largo de los 50 años en los que estuvo en funcionamiento hasta 10-20 toneladas. En concreto, se estiman entre 4 y 5 las toneladas de mercurio que han penetrado a través de la zona no saturada hasta el acuífero (Schöndorf, *et al.*, 1999), detectándose una pluma con una extensión de 1 km aguas abajo y 50 m de anchura (figura 7.47). En el suelo se encontró que la concentración de mercurio total era mayor de 10 mg/Kg, en el 90% de las muestras, mientras que el 30% de las muestras superaron los 100 mg/Kg, alcanzando un máximo de 617 mg/kg. A partir de muestras de suelo de la zona saturada se obtuvieron concentraciones de Hg adsorbido de hasta 300 mg/Kg y más de 50 mg/kg en niveles profundos, pero en zonas cercanas al origen de la contaminación. Esta concentración disminuía a 1 mg/Kg a una distancia de 1 km aguas abajo. El nivel del agua se encontraba entre 6 y 10 m de profundidad.

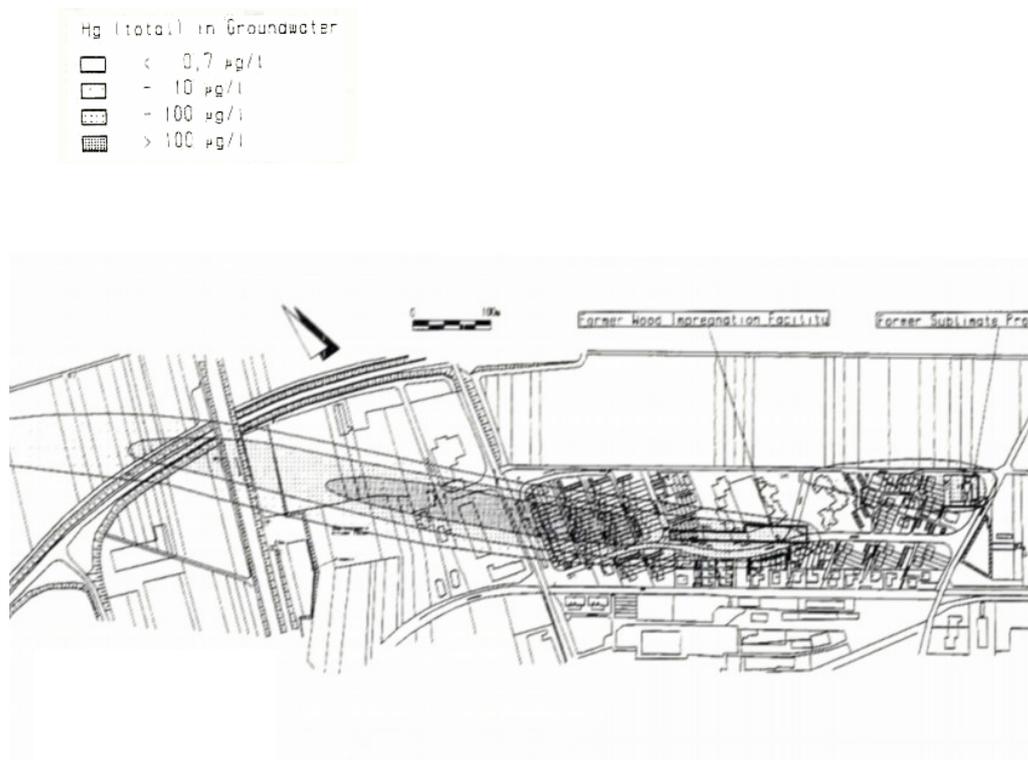


Figura 7.47. Pluma de Hg en un acuífero, el metal procede de una planta de tratamiento de madera en Alemania (Schöndorf, et al., 1999).). Nótese la escasa extensión de la pluma contaminada (1 km) tras 50 años de vertido de entre 4 y 5 Tm de Hg. El mercurio adsorbido en suelo de la zona saturada alcanzó sin embargo 300 ppm en los puntos más próximos al vertido.

Con respecto al transporte del Hg en el agua subterránea se estimó, un factor de retardo entre 400 a 2.000 con respecto a la

velocidad del flujo. Este factor caracteriza el descenso en la movilidad debido a la adsorción del material acuífero.

Del análisis de especiación se obtuvo que la especie mayoritaria en el agua subterránea fue la fracción que denominaron HgIIa o mercurio inorgánico fácilmente reducible y que incluía la suma del mercurio elemental disuelto y el mercurio inorgánico monovalente y divalente, aunque la especie mayoritaria fue el Hg^0 . Para la mayoría de los puntos muestreados también se encontró una importante fracción de mercurio unido a partículas con un diámetro mayor de $0,45 \mu m$.

En cuanto a la fracción denominada HgIIb, que incluiría los organomercuriales, los complejos con materia orgánica y el Hg coloidal, era la especie predominante en los pozos que mostraron las concentraciones de Hg más bajas (aún así en el rango de varios $\mu g/L$), teniendo en cuenta que en el transcurso del transporte a través de la zona saturada esta fracción aumenta a medida que la concentración de mercurio total disminuye (aunque el número de pozos en este rango de concentraciones es muy bajo y quizás insuficiente para analizar las proporciones entre las diferentes fracciones). Los autores consideran que el predominio de esta fracción indicaría que la formación de complejos orgánicos con la materia orgánica disuelta (COD entre $1-2 mg/L$) se produciría hasta algunos $\mu g/L$ pero luego se vería agotada. En todo caso, se demuestra que la tendencia del Hg para la formación de complejos orgánicos es muy elevada.

De los cálculos de equilibrios termodinámicos, utilizando el programa MICROOL, se obtiene que la especie mayoritaria vuelve a ser el Hg^0 . Estos cálculos se realizaron para las características de este acuífero, considerando la temperatura media de estas aguas de $11^{\circ}C$, y también para una temperatura de $25^{\circ}C$. A $25^{\circ}C$, la proporción de Hg^0

es del 20,4% mientras que a 11°C, el Hg^0 se convertiría en la especie mayoritaria con un 85,9%. La concentración de Cl^- en las simulaciones es de 24 mg/L y, como sucede en todas las modelizaciones, no se considera en los cálculos la formación de complejos de Hg orgánicos.

En Centreville, Mississippi, se observaron dos plumas bien definidas (con hasta 40 $\mu\text{g/L}$) situadas aguas abajo de una zona de landfarming (tecnología de biorremediación, en la cual se esparcen los residuos contaminados sobre la superficie del terreno, favoreciendo así la actividad de los microorganismos) en la que se trataban lodos de aguas residuales procedentes de una refinería, aunque el origen del mercurio no se identificó inequívocamente como procedente de esta actividad (Turner & Southworth, 1999).

En otro caso, se encontró agua subterránea contaminada debajo de una antigua planta cloro alcalina en McIntosh, Alabama, con niveles de Hg en el rango de 20-50 $\mu\text{g/L}$ (Turner & Southworth, 1999).

Finalmente, el estuario de Turtle Creek, cerca de Brunswick (Georgia), recibió el efluente de una planta cloro alcalina entre 1957-89. La filtración de sosa cáustica alteró radicalmente la química del agua subterránea puesto que el pH alcalino causó la extracción de la materia orgánica del suelo y condujo a un fraccionamiento inusual del mercurio de forma casi completa a la fase disuelta (Turner & Southworth, 1999).

7.3.9. El metilmercurio y su transformación

Como ya se ha comentado, el metilmercurio puede formarse en el medio ambiente a través del metabolismo microbiano (procesos bióticos) y también por medio de procesos químicos, en los que no participan organismos vivos (procesos abióticos). La formación de metilmercurio en sistemas acuáticos está influido por una amplia variedad de factores como la actividad microbiana y la concentración de Hg biodisponible (más que de Hg total), que a su vez están influenciados por el pH, el potencial redox, la presencia de agentes acomplejantes orgánicos e inorgánicos, etc.

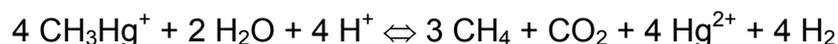
La metilación biótica se encuentra íntimamente relacionada con la actividad de las bacterias sulforreductoras que se encuentran en sedimentos de ríos, lagos y estuarios (UN, 2002). Se calcula que el 95% de la biometilación dependerá de la actividad de estas bacterias (Gaona Martínez, 2004), pero también de otros factores como el nivel de oxigenación del sedimento/agua, se considera que la metilación del Hg se produce ante todo a bajas concentraciones de oxígeno (UN, 2002); la existencia de una concentración mínima de sulfato en el medio, puesto que la metilación se acopla a la reducción de sulfato a sulfuro, la concentración óptima de ión sulfato dependerá de cada ambiente concreto, se sugieren concentraciones de alrededor de 100 μM (Gaona Martínez, 2004); la presencia de azufre en el medio, que bloquea la actividad de estos microorganismos, además de que elevadas concentraciones de azufre en el medio pueden favorecer la reacción de precipitación de HgS ; la presencia de dadores de grupos metilo; el acetato, el piruvato y la serina pueden ser candidatos a aportar este grupo (Gaona Martínez, 2004); la especie original de

mercurio inorgánico, el sulfuro de mercurio puede ser una de las especies iniciales más apropiadas para que la reacción de metilación tenga lugar (Gaona Martínez, 2004), puesto que la reacción de conversión se da en el interior de la célula bacteriana, aquellas especies de mercurio inorgánico con mayor facilidad para atravesar la pared celular darán lugar a eficiencias en la reacción, el carácter neutro del HgS así como su pequeño tamaño confieren a esta especie ciertas ventajas sobre otras de mercurio inorgánico; y finalmente, hay que señalar, que no todas las bacterias sulforreductoras tienen la capacidad de convertir el mercurio inorgánico en metilmercurio, esta capacidad estará ligada a la presencia de ciertas enzimas que permiten a la bacteria reconocer al Hg(II) como un sustrato alternativo.

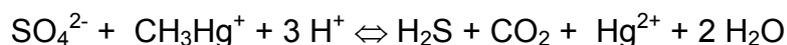
La metilación puramente química es posible si existen donadores del radical metilo. El mecanismo más habitual viene dado por la transmetilación por parte de especies organometálicas de otros metales, como el plomo, arsénico o estaño (Gaona Martínez, 2004). Sin embargo, se considera que la importancia de este tipo de reacción frente a metilación biótica es de menor categoría en el medio acuático (UN, 2002), aunque en determinados ambientes fluviales se considera que este mecanismo puede ser el mayoritario en detrimento de la metilación biótica (Gaona Martínez, 2004). En cualquier caso, estaría facilitada bajo condiciones de pH bajo (Murphy et al., 1994).

Ciertas bacterias también producen la desmetilación del mercurio y esta reacción se favorece con el aumento en los niveles de metilmercurio, de este modo, existe una cierta restricción en el contenido de estos compuestos (UN, 2002). Varios tipos de bacterias pueden actuar en la reacción de desmetilación del metilmercurio, incluyendo especies aerobias y anaerobias, aunque parece que son los

organismos aerobios, los que actúan predominantemente (UN, 2002). Se trata de bacterias que oponen resistencia a los organomercuriales. La reacción es factible por la presencia del gen organomercurial liasa que permite a la bacteria romper el enlace mercurio-carbono (Gaona Martínez, 2004). A diferencia de la metilación del mercurio, la desmetilación bacteriana del metilmercurio se encuentra perfectamente caracterizada. Se describen dos tipos de mecanismos, en función de cual sea la bacteria implicada (y en consecuencia con sustratos iniciales diferentes). Si la degradación viene dada por bacterias metanogénicas, la reacción sería:



El segundo grupo de bacterias, son las propias sulforeductoras:



La desmetilación bacteria se ha demostrado que tiene lugar en los sedimentos y en la columna de agua de lagos, también, puede producirse la degradación de metil y fenilmercurio por algas (UN, 2002).

Por otro lado, el metilmercurio puede ser posteriormente metilado a dimetilmercurio. Esta reacción ocurriría principalmente a $\text{pH} > 7$ (Murphy *et al.*, 1994).

7.3.10. Conclusiones sobre el comportamiento del mercurio en el medio

El comportamiento del mercurio en el suelo está fundamentalmente, controlado por procesos de adsorción y desorción que dependen, a su vez, de la formación de complejos.

Por un lado y debido a la elevada capacidad de unión del Hg con la materia orgánica en comparación con los minerales, las reacciones entre el Hg y los constituyentes orgánicos controlan la distribución del Hg en el suelo, y será el fraccionamiento de la materia orgánica entre la fase sólida adsorbida y la disuelta, lo que determine el comportamiento y la distribución del mercurio en los suelos y en el medio acuoso. La distribución del mercurio en suelos ricos en materia orgánica ($> 10 \text{ g } C_{\text{org}}/\text{kg}$), dependerá de dos factores: el pH y de la granulometría del suelo.

A $\text{pH} > 6$, la materia orgánica favorece la movilización del Hg, mientras que a $\text{pH} < 5$ actúa potenciando la adsorción. Estos límites se modifican dependiendo del contenido en arcilla y cuando éste es del orden del 50%, la capacidad de movilización de la materia orgánica es mínima. En cualquier caso, cuando la contaminación por Hg del suelo es elevada ($> 20\text{-}30 \text{ mg}/\text{kg}$) y el contenido en materia orgánica es del orden de $10\text{-}15 \text{ g } C_{\text{org}}/\text{kg}$ significa que, aunque el equilibrio este desplazado hacia la retención en la fase sólida del mercurio, se produzca también una liberación constante e importante de mercurio.

Considerando el efecto de la arcilla aisladamente, ésta actuaría como un agente que retiene el Hg en el suelo y su capacidad de adsorción comienza a ser importante a $\text{pH} > 5,5$ y sigue aumentando hasta pH entre 8 y 9. Por tanto, en suelos neutros y básicos y con un

contenido en arcilla mayor del 50% se puede considerar que el mercurio estaría retenido en el suelo.

Entonces, los suelos con un contenido en materia orgánica medio ($C_{org} > 10$ g/kg) y con una proporción de arcilla también importante ($> 50\%$) podrían retener el Hg en un rango de pH muy amplio, siendo éste el mejor caso para impedir la movilización del Hg.

En contraste, los suelos arenosos comenzarían a desorber el Hg desde pH muy bajos, en general menores de pH cuatro. Solamente, si el suelo tiene además un contenido en materia orgánica importante, la retención se produciría hasta pH igual a 6.

Independientemente de la composición del suelo, el pH produciría la movilización del Hg en condiciones ácidas extremas, que podrían solubilizar los componentes inorgánicos del suelo y destruir la matriz orgánica, y en condiciones alcalinas de pH mayor a 10, puesto que a estos valores si quiera los minerales de la arcilla podrían retener el mercurio.

En cuanto a los cloruros, la afinidad entre el Hg y este anión hace que, dependiendo de la composición del suelo, sea más o menos favorable la formación de los complejos clorurados. El efecto de los cloruros estará siempre supeditado al contenido en materia orgánica, puesto que ésta forma complejos más estables y con valores de pH que faciliten la presencia de materia orgánica soluble, la presencia del Cl^- , incluso, en concentraciones importantes (354 mg Cl^-/L) no se deriva en una mayor movilización (29) pero a pH menores de 6, los cloruros sí son capaces de desorber una parte importante del mercurio unido a la matriz de materia orgánica insoluble (Yin *et al.*, 1997; Barrow & Cox, 1992b). Algo parecido sucede en suelos con un contenido en arcilla importante ($> 50\%$), y para los pH en los que la arcilla tiene un poder de

retención mayor ($\text{pH} > 5,5-6$), el efecto de los cloruros es prácticamente nulo pero para pH menores de este límite, los cloruros podrán movilizar parte del metal (UJI, 1999). Por ello, es en sedimentos arenosos donde la formación de complejos clorurados es más importante, pudiendo movilizarse hasta el 80% del mercurio presente en sedimentos arenosos con una disolución de 354 mg Cl^-/L (MacLeod *et al.*, 1996).

Adicionalmente, en los suelos y en los materiales acuíferos, puede tener lugar el proceso de solubilización de las mineralizaciones de mercurio presentes en sus sedimentos, favorecido por la presencia de ligandos con gran afinidad por el mercurio. Quizás sea este fenómeno, el más importante cuando tratamos del mercurio presente en los acuíferos, puesto que en la mayoría de los acuíferos el contenido en materia orgánica es mínimo y el principal papel en la movilización del mercurio sería el llevado a cabo por los iones Cl^- . De hecho, los acuíferos que muestran contaminación por mercurio, o han sufrido un elevadísimo proceso de contaminación por actividades industriales (Schöndorf *et al.*, 1999; Turner & Southworth, 1999) y aunque la mayoría del mercurio se retenga en el suelo, una parte se moviliza y llega al acuífero, o son costeros (UJI, 1999; Murphy *et al.*, 1994; MacLeod *et al.*, 1996; Protano *et al.*, 2000; Grassi & Netti, 2000; Barringer *et al.*, 2004) y en muchos de ellos se han producido procesos de intrusión salina. En estos casos, la importancia de los cloruros se muestra como fundamental en el proceso de contaminación del acuífero sobretodo considerando que la formación de los complejos esta favorecida por el elevado tiempo de interrelación al estar los sedimentos siempre saturados, lo que puede compensar la cinética desfavorable de la reacción de solubilización del HgS . Termodinámicamente, sin embargo, esta reacción esta favorecida por las condiciones de pH y Eh que caracterizan la mayoría de los

acuíferos, es decir condiciones ligeramente oxidantes (entre 100 y 300 mV) y pH en el rango de la neutralidad (entre 6-8, en nuestro muestreo). Varios trabajos realizados, utilizando suelos que presentan cinabrio, han mostrado que éste es capaz de solubilizarse (Mendoza *et al.*, 2005; Craw, 2005) y las modelizaciones sobre las especies de mercurio dan como especie mayoritaria en estos rangos de pH y Eh al Hg^0 (UJI, 1999; Schuster, 1991; Murphy *et al.*, 1994; Protano *et al.*, 2000; Grassi & Netti, 2000), que una vez en disolución puede estabilizarse en ella por complejación.

Por tanto, la concentración de cloruros sería el factor principal en la movilización del mercurio en los acuíferos con presencia de mineralizaciones y, en el otro sentido, el contenido en arcilla de sus sedimentos sería el factor que la dificultaría y provocaría la retención del metal.

Por tanto, la presencia del mercurio en los acuíferos con mineralizaciones del metal dependerá de la cantidad y distribución de éstas, de las condiciones de pH-Eh, de la concentración de cloruros, y del contenido y distribución de las arcillas. Esto último, es fundamental en acuíferos detríticos como el de la Plana de Castellón, que está constituido por conglomerados, arenas y gravas, intercalados y englobados en limos y arcillas, estos niveles arcillosos intercalados presentan diferente continuidad lateral y producirá una distribución del Hg en el agua espacialmente discontinua y hará difícil establecer correlaciones directas entre el mercurio y los diferentes parámetros que participan en su retención/movilización.

8. CAMPAÑAS DE MUESTREO Y RESULTADOS

8.1. Introducción

Con el fin de conocer la calidad de las aguas subterráneas, los suelos y el posible origen del mercurio, a lo largo del proyecto, se tomaron 301 muestras de aguas subterráneas en pozos de gran diámetro, sondeos y en un manantial, así como 30 muestras de suelos, 9 de agua de lluvia, y 7 de aguas residuales. El procedimiento de muestreo y los métodos analíticos fueron descritos en los apartados 2.4 y 2.5 del presente informe.

8.2. Aguas subterráneas

En total se tomaron 301 muestras de aguas subterráneas, correspondientes a 93 puntos (pozos, sondeos y un manantial). En una primera campaña reconocimiento general se muestrearon 83 puntos. En una segunda campaña, más centrada en las zonas donde se detectó mercurio, se repitieron muestras en 32 puntos de la primera campaña y se incorporaron 10 nuevos puntos. De las 301 muestras 296 corresponden a muestras dobles del mismo punto (una para elementos mayoritarios y otra para metales pesados), y en cinco casos solo se tomó muestra exclusiva para metales. Por lo tanto se realizaron 148 análisis de elementos mayoritarios y 153 de metales pesados. En algunos casos se tomaron muestras dobles de metales con el fin de comparar los resultados con y sin filtrado, y con y sin estabilización de la muestra. A este respecto cabe reseñar los resultados obtenidos en el pozo de Unión Agrícola en Vall d'Uixó, que será analizado

posteriormente en detalle. En la figura 8.1 y en el mapa 8.1 del anexo, se muestran los puntos muestreados de aguas subterráneas.

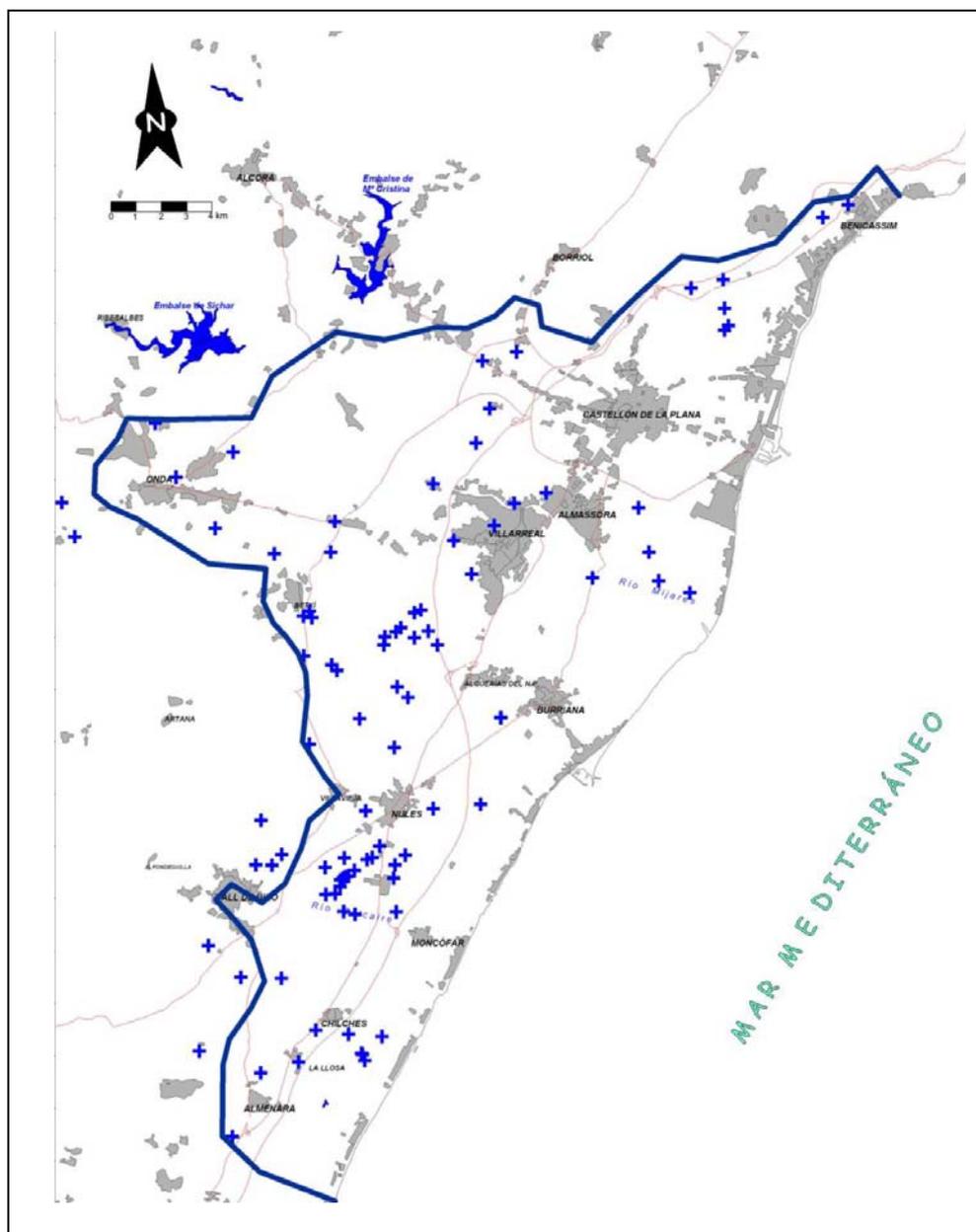


Figura 8.1. Situación de los 93 puntos de agua muestreados.

En los análisis se determinaron elementos mayoritarios, 6 metales (Hg, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd) además de pH, conductividad, DQO. En 26 puntos se determinó además Ni, en la segunda campaña.

Se midieron en campo, con equipos portátiles pertinentemente calibrados con soluciones patrón, los siguientes parámetros: pH, T^a, conductividad y cuando fue posible Eh.

Tabla 8.1. Relación de puntos de agua subterránea muestreados. Las coordenadas UTM de los puntos de muestreo están referidas al huso 30.

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal
292530002	Juan XXIII	730760	4425822	Tales
292530036	Frontera	730247	4427130	Tales
292540013	El Porvenir del Prat	736265	4426161	Onda
292540054	El Salvador	734731	4428099	Onda
292540064	El Progreso	736956	4429069	Onda
292540076	El Carmen	739944	4422976	Betxí
292540077	Vallet	740050	4422736	Betxí
292540079	San Juan de Dios	739720	4422800	Betxí
292540087	Soc.Riegos San José	738578	4425175	Betxí
292540108	Virgen del Carmen	733910	4430158	Onda
292580019	Solach	739784	4421545	Betxí
292580029	Miramar	738204	4413244	Vall d'Uixó
292580031	Abto. Zorra	737850	4413300	Vall d'Uixó
292580039	Miramar-Corraliza	738869	4413690	Vall d'Uixó
292580040	Fuente Cervera	738050	4414997	Vall d'Uixó
292580042	San Isidro	739946	4417913	Vilavella
292640050	La Primitiva	740590	4412175	Vall d'Uixó
292640053	El Remedio nº 2	735636	4406188	Almenara
292640069	La Horta (N)	739521	4405764	Almenara
292640080	Talavera	738042	4405354	Almenara
292640082	SAT La Unión	740351	4407021	Chilches
292640093	Corral Blanc	736000	4410216	Vall d'Uixó
292640096	Unión Agrícola	740570	4413200	Vall d'Uixó
292640099	San Pedro	738848	4408962	Vall d'Uixó
292640100	Montalar Motor nº1	737270	4409010	Vall d'Uixó
292680147	El Carmen	736930	4402926	Almenara
302450025	Sondeo nº 7	746734	4432541	Castellón
302460049	Sondeo nº 8	748062	4432884	Castellón
302470001	Fuente del Molí	756200	4434550	Castellón

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal
302470003	Brunella	756200	4433720	Castellón
302470017	Virgen del Lidón	756150	4435650	Castellón
302470021	Sagrada Familia	754890	4435331	Castellón
302470030	Santa Rosa	761050	4438500	Benicassim
302470048	Brunella-acequia	756350	4433900	Castellón
302470049	Partida Seixa	760050	4438025	Benicassim
302510001	Pla de Museros	746476	4429403	Almassora
302510016	Aurelia	740786	4425239	Betxí
302510018	Sta.Elena-Dualde	744056	4422928	Betxí
302510020	Madrigal o Senia de Los Atrevidos	747181	4426263	Vila-real
302510043	El Manantial	744797	4427845	Vila-real
302510048	San Miguel	745593	4425692	Vila-real
302510056	Virgen del Carmen	746294	4424398	Vila-real
302510061	Santa Cecilia	744308	4423029	Vila-real
302510078	Apeadero de Betxí	740946	4426414	Onda
302520010	San Agustín	749215	4427501	Almassora
302520019	Soc.Riego Pozo Montserrat	747979	4427112	Almassora
302520022	Santa Quiteria	753622	4424140	Almassora
302520046	Sondeo nº 6	747003	4430728	Castellón
302520065	Planes	753248	4425244	Almassora
302520068	Caminars o Fadrell	752832	4426933	Castellón
302520069	Com. Regantes Burriana nº1	751040	4424263	Burriana
302530002	San Juan	754839	4423686	Almassora
302550016	San Francisco de Asis	744795	4415449	Nules
302550025	Santa Inés	741919	4418883	Nules
302550034	San Manuel de Cardanelles	742150	4415363	Nules
302550036	S. Vicente Ferrer (N)	742408	4413581	Nules
302550037	Ángel de la Guardia (N)	742707	4414008	Nules
302550038	Pozo San Miguel Arcangel	743303	4413304	Nules
302550039	San José de Benicato	743709	4413665	Nules
302550040	El Salvador de Chavalí	746653	4415615	Nules
302550044	Teixidors	741030	4420721	Betxí
302550046	El Progreso	743336	4422202	Vila-real
302550047	San Amado	743524	4422361	Vila-real
302550048	Santisimo Cristo de la Piedad (N)	742900	4422012	Vila-real
302550054	La Progresiva	743386	4420095	Vila-real
302550058	San Isidro	744957	4421691	Vila-real
302550063	San Jaime (N)	744059	4421975	Vila-real
302550065	El Salvador	743803	4419686	Alquerías del Niño Perdido
302550070	La Hidráulica	742871	4421697	Vila-real
302550075	Finca Trocadero (N)	744605	4422232	
302550079	San Francisco nº1	747456	4418913	Burriana

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal
302550089	Nuestra Señora del Carmen	743275	4417780	Nules
302550090	Pilaret o Quintana	740823	4420937	Betxí
302550091	San Francisco nº2	747435	4418927	Burriana
302550092	Sta. Trinidad (N)	742210	4413504	
302610014	SAT. Fomento	742786	4406750	Chilches
302610015	Peris nº1	742029	4406062	Chilches
302610033	Traslación	741158	4412480	Vall d'Uixó
302610037	Rambleta nº7 nuevo	741372	4412844	Vall d'Uixó
302610039	Rambleta nº3	741280	4412799	Vall d'Uixó
302610040	Rambleta nº5	741479	4412870	Vall d'Uixó
302610041	Rambleta nº2	741170	4412732	Vall d'Uixó
302610042	Desamparados	741315	4413564	Vall d'Uixó
302610047	El Porvenir	740960	4412190	Vall d'Uixó
302610051	San Isidro	741730	4411410	Vall d'Uixó
302610067	Sta. Magdalena (N)	743354	4411510	
302610089	Nuestra Señora de la Soledad	743251	4412791	Nules
302610098	Pozo Canyars (N)	742017	4410443	
302610103	SAT El Cristo	741485	4406834	Chilches
302610104	Peris nº2	741995	4406098	Chilches
302610105	Peris nº3 (N)	742119	4405829	Chilches
302610111	San Cristóbal	741710	4413090	Vall d'Uixó
302610112	Cooperativa de Riegos Uxó Pozo nº1	741288	4411526	Vall d'Uixó

8.2.1 Resultados

En el anexo II se presentan los resultados analíticos obtenidos. Se procedió al cálculo del error de balance cationes/iones, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E.B \text{ (\%)} = \frac{\sum Cat - \sum An}{\sum Cat + \sum An} \times 100$$

Se considera que errores superiores a $\pm 5\%$ son excesivos y los datos aportados pueden no ser representativos. Evidentemente solo se

puede determinar dicho índice en los análisis de elementos mayoritarios.

Solo se ha superado dicho valor de $\pm 5\%$ en tres de los ciento cuarenta y ocho análisis de elementos mayoritarios, lo que supone aproximadamente el 2% de los análisis realizados. Por lo tanto se considera que los resultados analíticos de elementos mayoritarios son representativos.

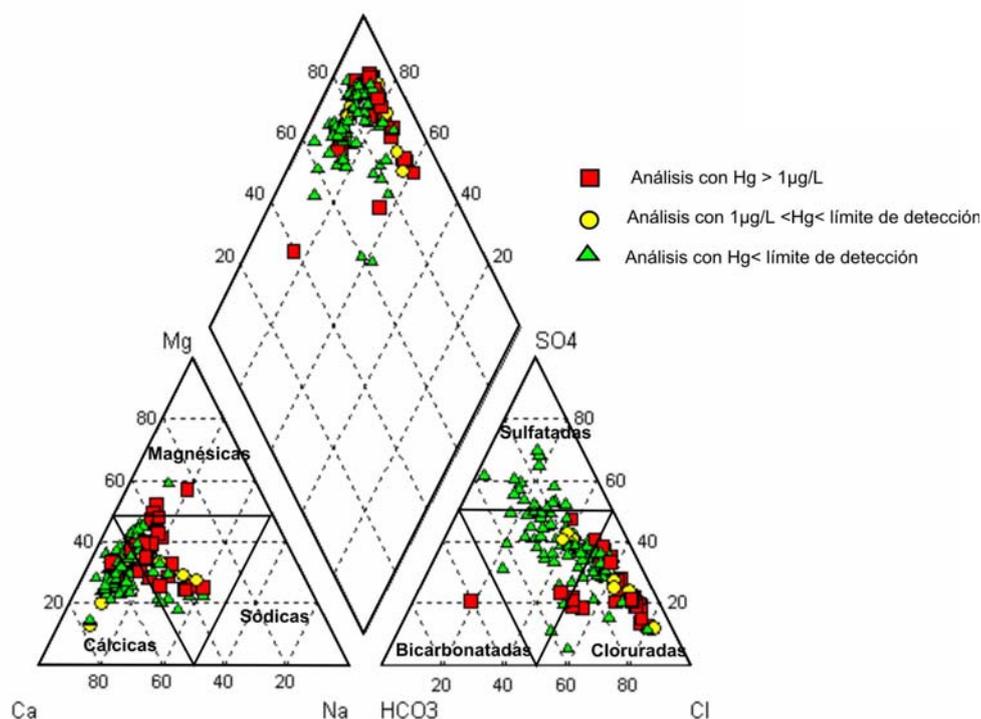


Figura 8.2. Representación gráfica de los análisis en un diagrama Piper-Hill-Langelier. Se han distinguido los análisis en los que la concentración de Hg supera el límite $Hg > 1 \mu\text{g/L}$ para aguas de consumo humano (R.D. 140/2003), así como aquellos donde se detecta la presencia de Hg pero en concentración menor de $1 \mu\text{g/L}$, y en los que no se alcanza el límite de detección ($0,5 \mu\text{g/L}$)

8.2.2. Tratamiento de datos e interpretación de resultados

Se han representado todos los análisis en un diagrama Piper-Hill-Langelier (figura 8.2). De acuerdo con dicha figura, la mayor parte de las muestras corresponden a facies cloruradas y sulfatadas, así como términos intermedios. En lo que respecta a los cationes, la mayoría de los análisis corresponden a aguas cálcicas y términos de transición hacia facies magnésicas.

En la figura 8.3. se muestra el mismo diagrama de la figura 8.2, aunque se han remarcado las principales tendencias observadas.

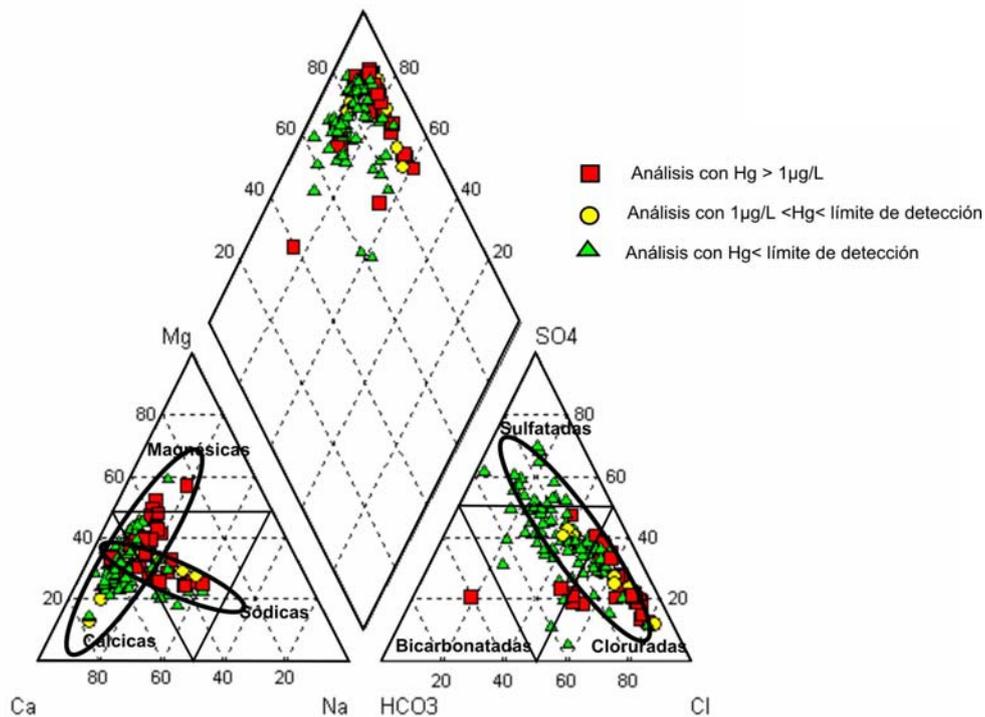


Figura 8.3. Agrupación de análisis en familias. Obsérvese la tendencia a alinearse los análisis de aniones subhorizontalmente al eje sulfatos-cloruros. En los análisis de cationes se han distinguido dos familias.

La representación de los aniones muestra una tendencia a alinearse según el eje sulfatos-cloruros, lo que parece indicar el efecto de la salinización por intrusión marina en un acuífero donde predominan las aguas sulfatadas. De hecho las facies sulfatadas deberían ser las predominantes como consecuencia de su evolución hidroquímica desde el borde del acuífero. A ello hay que sumar la presencia de formaciones triásicas con presencia de minerales sulfatados en las zonas de borde (facies Muschelkalk y Keuper) y la posible afección por aplicación de productos fitosanitarios agrícolas ricos en sulfatos. Por ello los términos clorurados se interpretan como debidos a salinización por intrusión marina, como de hecho se ha constatado (ver apartado 5.3). Se identifican asimismo toda una serie de análisis de transición entre los dos términos, que indicarían distintos estadios de salinización.

En lo que respecta a los cationes, se han distinguido dos familias:

- Aguas cálcico-magnésicas. Son el tipo de aguas que se deben esperar en ausencia de salinización por intrusión marina. En la figura 8.3 se agrupan en la familia paralela al eje Ca-Mg.
- Aguas no atribuibles a ninguna facies concreta, aunque con una clara tendencia hacia términos sódicos. Su procedencia se vincula a los efectos de la intrusión marina. Corresponde a la familia que se alinea perpendicularmente al eje Ca-Mg, según una línea que pasa por el eje del Na, en la figura 8.3.

En cuanto a la relación entre las facies hidroquímicas y la concentración de Hg, destaca en las mismas figuras un claro

predominio de las facies cloruradas entre los análisis donde se ha detectado la presencia de mercurio, así como en aquellos donde la concentración de Hg supera 1 $\mu\text{g/L}$. Solo se da un caso en el que en un agua bicarbonatada Ca-Mg, se detecta la presencia de mercurio (pozo Montalar motor n^o1 con número del inventario del IGME 292640100) (ver figura 8.4). En este caso se trata de un pozo que capta el acuífero de borde de las dolomías de las facies Muschelkalk. Corresponde a un agua aparentemente no contaminada (ver anexo II) y sin afección por intrusión marina. Sin embargo se observó durante el muestreo la alta turbidez del agua tras el arranque de la bomba.

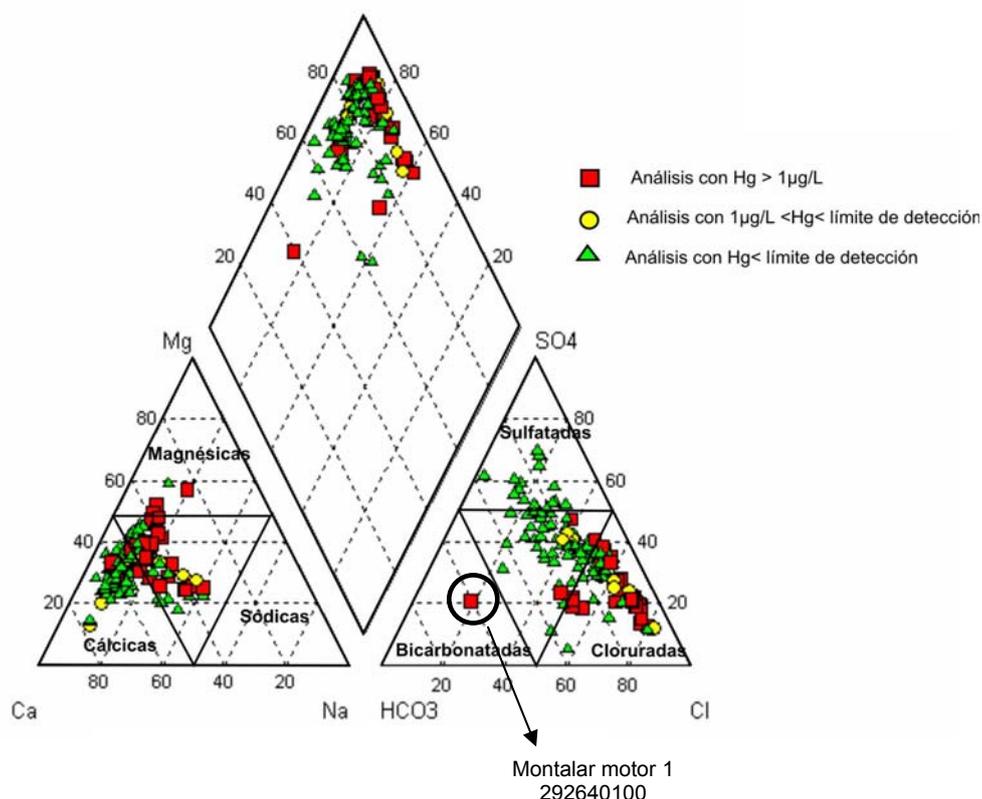


Figura 8.4. Análisis del punto de muestro Montalar motor n^o1 292640100. Se trata del único punto donde se alcanzó una concentración de hasta 1,3 $\mu\text{g/L}$ de Hg en un agua no clorurada o sulfatada.

En la figura 8.5 se muestran los puntos donde se ha detectado la presencia de mercurio, y en la tabla 8.2 se indica la concentración máxima obtenida a lo largo del periodo de muestreo.

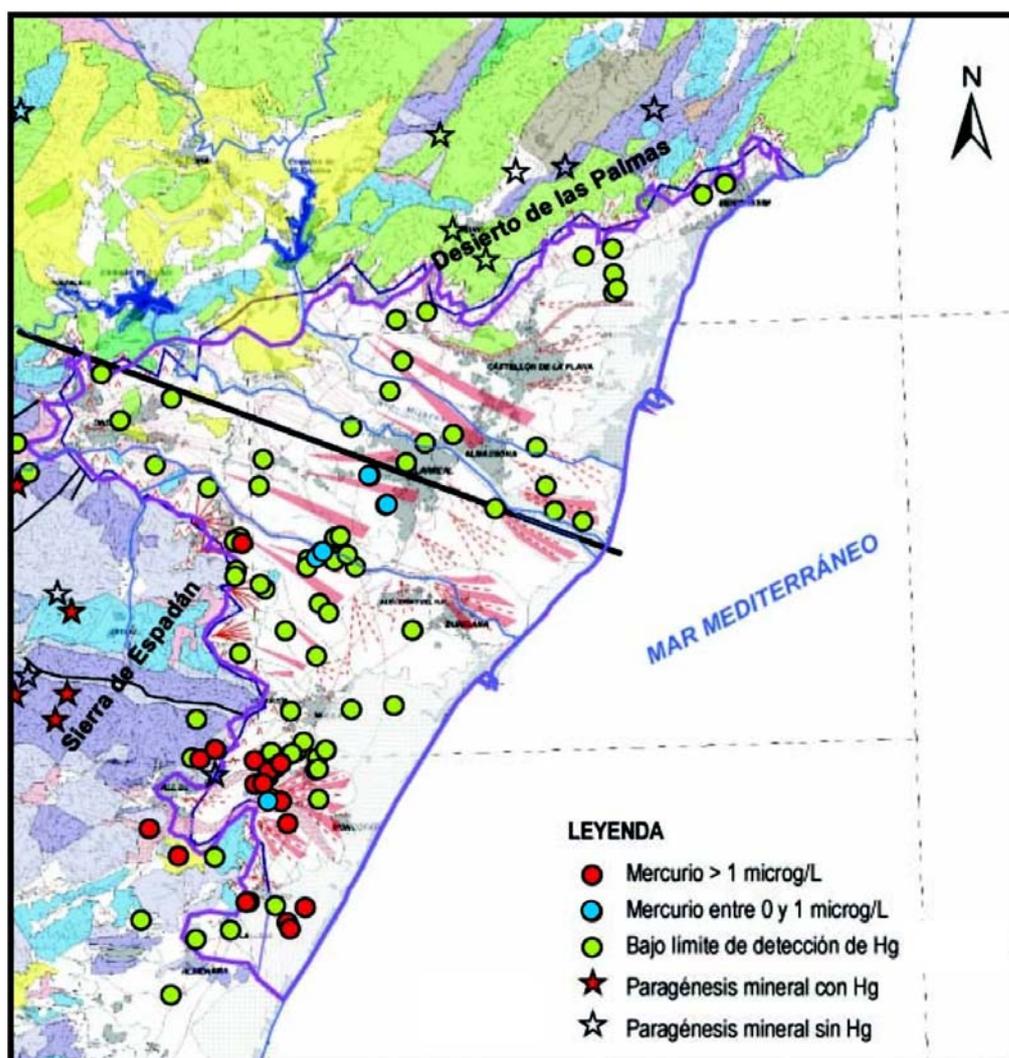


Figura 8.5. Situación de los puntos de aguas subterráneas muestreados donde se ha detectado mercurio. Se muestra, asimismo, la posición de los principales indicios mineros con Hg en su paragénesis, así como la línea imaginaria que divide los dominios de la Plana de Castellón con aportes desde áreas fuentes triásicas y jurásicas-cretácicas



Tabla 8.2. Relación de pozos muestreados con indicación, en color morado, de aquellos con presencia de Hg superior al límite de detección. Se presenta en la última columna el valor máximo obtenido en el periodo de muestreo (2004-2005)

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal	Hg($\mu\text{g/L}$)
292530002	Juan XXIII	730760	4425822	Tales	
292530036	Frontera	730247	4427130	Tales	
292540013	El Porvenir del Prat	736265	4426161	Onda	
292540054	El Salvador	734731	4428099	Onda	
292540064	El Progreso	736956	4429069	Onda	
292540076	El Carmen	739944	4422976	Betxí	1,0
292540077	Vallet	740050	4422736	Betxí	1,1
292540079	San Juan de Dios	739720	4422800	Betxí	
292540087	Soc.Riegos San Jose	738578	4425175	Betxí	
292540108	Virgen del Carmen	733910	4430158	Onda	
292580019	Solach	739784	4421545	Betxí	
292580029	Miramar	738204	4413244	Vall d'Uixó	4,5
292580031	Abto. Zorra	737850	4413300	Vall d'Uixó	
292580039	Miramar-Corraliza	738869	4413690	Vall d'Uixó	7,0
292580040	Fuente Cervera	738050	4414997	Vall d'Uixó	
292580042	San Isidro	739946	4417913	Vilavella	
292640050	La Primitiva	740590	4412175	Vall d'Uixó	2,2
292640053	El Remedio nº 2	735636	4406188	Almenara	
292640069	La Horta (N)	739521	4405764	Almenara	
292640080	Talavera	738042	4405354	Almenara	
292640082	SAT La Unión	740351	4407021	Chilches	2,0
292640093	Corral Blanc	736000	4410216	Vall d'Uixó	4,0
292640096	Unión Agrícola	740570	4413200	Vall d'Uixó	21,0
292640099	San Pedro	738848	4408962	Vall d'Uixó	
292640100	Montalar Motor nº1	737270	4409010	Vall d'Uixó	1,3
292680147	El Carmen	736930	4402926	Almenara	
302450025	Sondeo nº 7	746734	4432541	Castellón	
302460049	Sondeo nº 8	748062	4432884	Castellón	
302470001	Fuente del Molí	756200	4434550	Castellón	
302470003	Brunella	756200	4433720	Castellón	
302470017	Virgen del Lidón	756150	4435650	Castellón	
302470021	Sagrada Familia	754890	4435331	Castellón	
302470030	Santa Rosa	761050	4438500	Benicassim	
302470048	Brunella-acequia	756350	4433900	Castellón	
302470049	Partida Seixa	760050	4438025	Benicassim	
302510001	Pla de Museros	746476	4429403	Almassora	
302510016	Aurelia	740786	4425239	Betxí	

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal	Hg($\mu\text{g/L}$)
302510018	Sta.Elena-Dualde	744056	4422928	Betxí	
302510020	Madrigal o Senia de Los Atrevidos	747181	4426263	Vila-real	
302510043	El Manantial	744797	4427845	Vila-real	
302510048	San Miguel	745593	4425692	Vila-real	0,7
302510056	Virgen del Carmen	746294	4424398	Vila-real	0,6
302510061	Santa Cecilia	744308	4423029	Vila-real	
302510078	Apeadero de Betxí	740946	4426414	Onda	
302520010	San Agustín	749215	4427501	Almassora	
302520019	Soc.Riego Pozo Montserrat	747979	4427112	Almassora	
302520022	Santa Quiteria	753622	4424140	Almassora	
302520046	Sondeo nº 6	747003	4430728	Castellón	
302520065	Planes	753248	4425244	Almassora	
302520068	Caminars o Fadrell	752832	4426933	Castellón	
302520069	Com. Regantes Burriana nº1	751040	4424263	Burriana	
302530002	San Juan	754839	4423686	Almassora	
302550016	San Francisco de Asis	744795	4415449	Nules	
302550025	Santa Inés	741919	4418883	Nules	
302550034	San Manuel de Cardanelles	742150	4415363	Nules	
302550036	S. Vicente Ferrer (N)	742408	4413581	Nules	
302550037	Ángel de la Guardia (N)	742707	4414008	Nules	
302550038	Pozo San Miguel Arcangel	743303	4413304	Nules	
302550039	San José de Benicato	743709	4413665	Nules	
302550040	El Salvador de Chavalí	746653	4415615	Nules	
302550044	Teixidors	741030	4420721	Betxí	
302550046	El Progreso	743336	4422202	Vila-real	
302550047	San Amado	743524	4422361	Vila-real	0,7
302550048	Santísimo Cristo de la Piedad (N)	742900	4422012	Vila-real	
302550054	La Progresiva	743386	4420095	Vila-real	
302550058	San Isidro	744957	4421691	Vila-real	
302550063	San Jaime (N)	744059	4421975	Vila-real	
302550065	El Salvador	743803	4419686	Alquerías del Niño Perdido	
302550070	La Hidráulica	742871	4421697	Vila-real	
302550075	Finca Trocadero (N)	744605	4422232	Vila-real	
302550079	San Francisco nº1	747456	4418913	Burriana	
302550089	Nuestra Señora del Carmen	743275	4417780	Nules	
302550090	Pilaret o Quintana	740823	4420937	Betxí	
302550091	San Francisco nº2	747435	4418927	Burriana	
302550092	Sta. Trinidad (N)	742210	4413504	Nules	
302610014	SAT. Fomento	742786	4406750	Chilches	1,0
302610015	Peris nº1	742029	4406062	Chilches	3,0
302610033	Traslación	741158	4412480	Vall d'Uixó	
302610037	Rambleta nº7 nuevo	741372	4412844	Vall d'Uixó	0,7

Número de punto	TOPONIMIA	UTM X	UTM Y	Término municipal	Hg($\mu\text{g/L}$)
302610039	Rambleta nº3	741280	4412799	Vall d'Uixó	1,0
302610040	Rambleta nº5	741479	4412870	Vall d'Uixó	0,7
302610041	Rambleta nº2	741170	4412732	Vall d'Uixó	1,0
302610042	Desamparados	741315	4413564	Vall d'Uixó	
302610047	El Porvenir	740960	4412190	Vall d'Uixó	3,0
302610051	San Isidro	741730	4411410	Vall d'Uixó	1,2
302610067	Sta. Magdalena (N)	743354	4411510	Moncófar	
302610089	Nuestra Señora de la Soledad	743251	4412791	Nules	
302610098	Pozo Canyars (N)	742017	4410443	Vall d'Uixó	1,0
302610103	SAT El Cristo	741485	4406834	Chilches	
302610104	Peris nº2	741995	4406098	Chilches	1,0
302610105	Peris nº3 (N)	742119	4405829	Chilches	3,0
302610111	San Cristobal	741710	4413090	Vall d'Uixó	1,0
302610112	Cooperativa de Riegos Uxó Pozo nº1	741288	4411526	Vall d'Uixó	0,8

Se ha encontrado mercurio en 25 de los 93 puntos muestreados (figura 8.15) con una concentración que varía entre 0,6 $\mu\text{g/L}$ y la máxima de 21 $\mu\text{g/L}$ obtenida en el pozo de la Unión Agrícola.

La relación entre los distintos parámetros y el mercurio se ha analizado mediante el cálculo de los respectivos índices de correlación y diagramas de dispersión. En la tabla 8.3 se muestra la matriz de correlación entre los distintos parámetros físico-químicos determinados mediante análisis y medidas directas en campo. Atendiendo a las relaciones entre el mercurio y el resto de los parámetros, se observa que no existe un grado de correlación significativo con ninguno de ellos (por debajo de $\pm 0,4$), excepto para el caso del ion fosfato con el cual se obtiene una correlación $R^2 = 0,667$. Este valor sin embargo no se considera suficientemente alto como para poder extraer conclusiones al respecto, al menos como valor aislado.

Tabla 8.3. Coeficientes de correlación (R^2) entre los distintos parámetros analíticos. Se han considerado todos los análisis.

	T^a	pH	Eh	Con	DQO	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Na	Mg	Ca	K	NO ₂	NH ₄	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cu	Zn	Cr	Hg	
T^a	1																					
pH	-0,209	1																				
Eh	0,136	0,123	1																			
Cond	-0,557	-0,381	-0,379	1																		
DQO	-0,239	-0,404	-0,447	0,766	1																	
Cl	-0,445	-0,516	-0,378	0,944	0,743	1																
SO ₄	-0,525	0,049	-0,061	0,644	0,444	0,429	1															
HCO ₃	0,645	0,023	0,053	-0,397	-0,134	-0,398	-0,109	1														
NO ₃	-0,738	-0,138	-0,200	0,580	0,329	0,582	0,165	-0,791	1													
Na	-0,021	-0,365	-0,102	0,687	0,604	0,684	0,621	0,101	-0,057	1												
Mg	-0,516	-0,591	-0,264	0,787	0,627	0,825	0,328	-0,445	0,691	0,357	1											
Ca	-0,784	-0,083	-0,351	0,854	0,539	0,763	0,628	-0,601	0,751	0,369	0,611	1										
K	-0,141	-0,141	0,057	0,495	0,400	0,387	0,783	0,166	-0,156	0,738	0,225	0,357	1									
NO ₂	0,047	-0,145	0,152	0,082	-0,128	0,191	-0,066	-0,014	0,086	0,163	0,117	0,056	0,112	1								
NH ₄		0,407	0,068	-0,195	-0,020	-0,217	-0,065	-0,086	0,097	-0,141	-0,272	-0,042	-0,131	-0,022	1							
P ₂ O ₅	-0,147	0,054	-0,274	0,114	0,232	0,104	-0,030	-0,142	0,218	-0,120	0,074	0,214	-0,062	-0,022	-0,022	1						
SiO ₂	-0,253	-0,341	0,122	0,427	0,354	0,474	0,325	-0,255	0,263	0,411	0,486	0,332	0,495	0,111	-0,108	-0,108	1					
Cu	-0,090	-0,073	0,282	0,053	0,083	-0,014	0,223	0,086	-0,069	0,049	0,028	0,097	0,356	-0,029	-0,029	-0,029	0,074	1				
Zn	-0,169	0,040	0,157	0,045	0,116	0,002	0,087	0,008	0,064	-0,083	0,018	0,144	0,145	-0,065	-0,065	-0,065	0,111	0,748	1			
Cr	0,043	-0,232	0,149	0,064	0,160	0,082	-0,008	-0,047	0,112	0,024	0,386	-0,168	0,005	-0,022	-0,022	-0,022	0,271	-0,029	-0,065	1		
Hg	-0,173	-0,023	-0,398	0,148	0,113	0,120	-0,145	-0,316	0,252	-0,218	0,062	0,264	-0,221	-0,066	-0,088	0,667	-0,238	0,023	-0,071	-0,070	1	

Cuando se consideran en conjunto los análisis en los que se ha detectado mercurio (tabla 8.4), los valores de correlación son similares a los obtenidos para la totalidad de las muestras, lo que en principio indica una independencia entre las distintas variables. Sin embargo cuando se consideran solo aquellos análisis en los que la concentración supera los 4 µg/L (tabla 8.5), los coeficientes de correlación se hacen más significativos. De hecho se obtienen valores altos de correlación positivos entre Hg y: conductividad (0,73), DQO (0,82), Cl⁻ (0,71), SO₄²⁻ (0,71), NO₃⁻ (0,74), Ca²⁺ (0,83), K⁺ (0,71), P₂O₅ (0,77), y Mg²⁺ (0,56).

En cuanto a la comparación entre los distintos metales pesados analizados, no se ha encontrado relación aparente, excepto para el caso del Cu-Zn donde se obtuvo una correlación de 0,78. Estos dos metales forman parte de las paragénesis minerales de los indicios mineros de la zona (sobre todo de los desarrollados en materiales cretácicos y jurásicos en la mitad norte del borde occidental de la Plana de Castellón), siendo además muy comunes en los colorantes utilizados en la industria de la cerámica. La aparición conjunta de estos dos metales puede ser indicativa de contaminación industrial.

También se ha realizado un análisis de dispersión entre distintos parámetros obtenidos en las muestras. Los gráficos obtenidos se representan en las figuras 8.6 a 8.12.

Tabla 8.4. Coeficiente de correlación (R^2) entre distintos parámetros. Solo se han considerado análisis donde se ha detectado Hg

	T ^a	pH	Eh	Cond	DQO	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Na	Mg	Ca	K	NO ₂	NH ₄	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cu	Zn	Cr	Hg	
T ^a	1																					
pH	-0,21	1																				
Eh	0,14	0,12	1																			
Cond	-0,56	-0,38	-0,38	1																		
DQO	-0,24	-0,40	-0,45	0,77	1																	
Cl	-0,44	-0,52	-0,38	0,94	0,74	1																
SO ₄	-0,52	0,05	-0,06	0,64	0,44	0,43	1															
HCO ₃	0,64	0,02	0,05	-0,40	-0,13	-0,40	-0,11	1														
NO ₃	-0,74	-0,14	-0,20	0,58	0,33	0,58	0,16	-0,79	1													
Na	-0,02	-0,37	-0,10	0,69	0,60	0,68	0,62	0,10	-0,06	1												
Mg	-0,52	-0,59	-0,26	0,79	0,63	0,83	0,33	-0,45	0,69	0,36	1											
Ca	-0,78	-0,08	-0,35	0,85	0,54	0,76	0,63	-0,60	0,75	0,37	0,61	1										
K	-0,14	-0,14	0,06	0,49	0,40	0,39	0,78	0,17	-0,16	0,74	0,22	0,36	1									
NO ₂	0,05	-0,14	0,15	0,08	-0,13	0,19	-0,07	-0,01	0,09	0,16	0,12	0,06	0,11	1								
NH ₄		0,41	0,07	-0,19	-0,02	-0,22	-0,06	-0,09	0,10	-0,14	-0,27	-0,04	-0,13	-0,02	1							
P ₂ O ₅	-0,15	0,05	-0,27	0,11	0,23	0,10	-0,03	-0,14	0,22	-0,12	0,07	0,21	-0,06	-0,02	-0,02	1						
SiO ₂	-0,25	-0,34	0,12	0,43	0,35	0,47	0,33	-0,26	0,26	0,41	0,49	0,33	0,50	0,11	-0,11	-0,11	1					
Cu	-0,09	-0,07	0,28	0,05	0,08	-0,01	0,22	0,09	-0,07	0,05	0,03	0,10	0,36	-0,03	-0,03	-0,03	0,07	1				
Zn	-0,17	0,04	0,16	0,05	0,12	0,00	0,09	0,01	0,06	-0,08	0,02	0,14	0,15	-0,06	-0,06	-0,06	0,11	0,75	1			
Cr	0,04	-0,23	0,15	0,06	0,16	0,08	-0,01	-0,05	0,11	0,02	0,39	-0,17	0,01	-0,02	-0,02	-0,02	0,27	-0,03	-0,06	1		
Hg	-0,17	-0,02	-0,40	0,15	0,11	0,12	-0,14	-0,32	0,25	-0,22	0,06	0,26	-0,22	-0,07	-0,09	0,67	-0,24	0,02	-0,07	-0,07	1	

Tabla 8.5. Coeficiente de correlación (R^2) entre distintos parámetros. Solo se han considerado análisis con concentración de Hg >4 µg/L

	T ^a	pH	Eh	Cond	DQO	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cu	Zn	Hg	
T ^a	1																		
pH	-0,58	1																	
Eh	0,63	-0,26	1																
Cond	-0,98	0,67	-0,31	1															
DQO	-0,67	0,32	-0,80	0,45	1														
Cl ⁻	-0,97	0,53	-0,36	0,95	0,54	1													
SO ₄ ²⁻	-0,92	0,64	-0,30	0,97	0,37	0,87	1												
HCO ₃ ⁻	0,90	-0,50	0,33	-0,84	-0,46	-0,89	-0,76	1											
NO ₃ ⁻	-0,96	0,58	-0,32	0,98	0,53	0,99	0,92	-0,86	1										
Na ⁺	-0,21	-0,21	0,38	0,23	-0,13	0,33	0,11	-0,41	0,30	1									
Mg ²⁺	-0,83	0,30	-0,38	0,80	0,45	0,88	0,77	-0,68	0,86	0,19	1								
Ca ²⁺	-0,98	0,70	-0,39	0,98	0,53	0,94	0,94	-0,86	0,96	0,13	0,75	1							
K ⁺	-0,84	0,32	-0,64	0,62	0,85	0,75	0,51	-0,64	0,73	0,16	0,74	0,62	1						
P ₂ O ₅	-0,37	0,27	-0,43	0,35	0,79	0,38	0,31	-0,20	0,43	-0,26	0,31	0,43	0,67	1					
SiO ₂	-0,18	-0,22	0,14	0,24	0,01	0,36	0,18	-0,13	0,33	0,51	0,60	0,07	0,36	-0,07	1				
Cu	0,30	-0,30	0,29	-0,39	-0,45	-0,37	-0,28	0,37	-0,36	-0,39	-0,08	-0,36	-0,30	-0,11	-0,16	1			
Zn	0,24	0,23	0,05	-0,16	-0,05	-0,19	-0,19	0,19	-0,17	0,05	-0,07	-0,29	0,10	-0,18	0,39	-0,18	1		
Hg	-0,77	0,55	-0,68	0,73	0,82	0,71	0,71	-0,61	0,74	-0,20	0,56	0,83	0,71	0,77	-0,19	-0,27	-0,40	1	

Tabla 8.6. Análisis en los que se detectó una concentración de Hg > 4 µg/L. Todos los valores en mg/L excepto Hg (µg/L) y conductividad (µS/cm)

CÓDIGO	DENOM.	FECHA	Cond	DQO	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	SiO ₂	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd	Hg (µg/L)	
292580029	Miramar	22/07/04	1420	0,80	205	146	260	120	128	49	124	2	10,90	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	4
292580029	Miramar	25/08/05	1420	1,00	192	139	267	92	44	57	150	2	10,60	0,000	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5
292580039	Miramar-Corraliza	22/07/04	1360	0,60	209	186	291	112	46	105	120	2	11,30	0,027	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	4
292580039	Miramar-Corraliza	24/07/05	1534	1,00	193	202	328	100	46	91	128	2	11,50	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	7
292640093	Corral Blanc	27/07/04	2530	1,00	620	230	212	340	131	152	240	3	13,60	0,000	0,029	0,000	0,000		0,000	0,000	4
292640093	Corral Blanc	24/08/05	2420	1,00	404	280	248	260	95	125	194	3	12,90	0,000	0,150	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4
292640096	Unión Agrícola	07/07/04	3100	1,30	610	350	153	360	90	140	368	3	11,50	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	12
292640096	Unión Agrícola	07/07/04	3070	1,10	640	352	147	370	92	134	367	3	11,40	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	11
292640096	Unión Agrícola	15/01/05	3900	0,70	650	460	194	440	91	132	440	2	11,80	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	10
292640096	Unión Agrícola	02/09/05	3530	1,80	726	380	189	470	58	150	446	4	11,50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	21
292640096	Unión Agrícola	10/11/05	3500	1,10	692	350	184	410	85	140	412	3	11,40								12

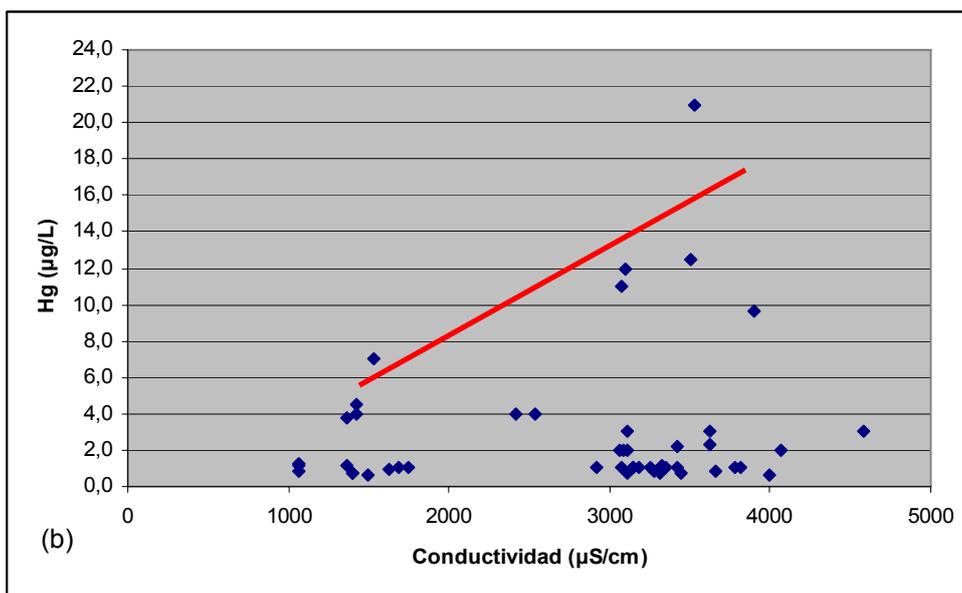
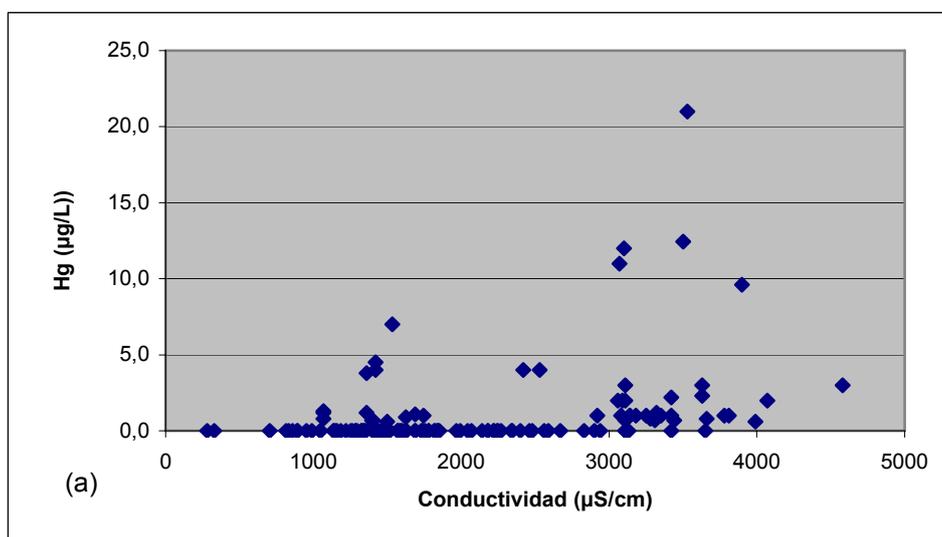


Figura 8.6. Diagramas de dispersión Hg vs Conductividad. (a) Todos los Análisis (b) Solo análisis con Hg detectado. Línea roja: tendencia en muestras con Hg > 4 µg/L

En la figura 8.6 no se aprecia una tendencia en cuanto a la relación Conductividad vs Hg en el caso de representar la totalidad de los análisis (a), de acuerdo con los resultados del coeficiente de

correlación. Sin embargo al representar solo aquellos análisis en los que se ha detectado mercurio (b), se observa que solo se ha detectado mercurio en muestras con una conductividad superior a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Si se atiende solo a las muestras con concentraciones de $\text{Hg} > 4 \mu\text{g}/\text{L}$, se puede interpretar una cierta tendencia.

Los diagramas de dispersión Hg vs Cl^- (figura 8.7 a y b) muestran resultados similares a los obtenidos para la conductividad, es decir no se observa una correlación significativa. Sin embargo se ha observado que en el 72% de los análisis en los que se ha detectado mercurio (8.7 b), la concentración de cloruros es superior a 600 mg/L , lo que indica afección por intrusión marina. De nuevo, en los análisis donde la concentración de mercurio es superior a 4 $\mu\text{g}/\text{L}$, se aprecia una tendencia lineal con la concentración de cloruros, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,6$ (figura 8.7 c).

En el caso de la relación entre el Hg y el ion sulfato (figura 8.8) se observan pautas similares a las encontradas con el ion cloruro aunque en este caso no se puede determinar un valor límite por encima del cual se obtengan las mayores concentraciones de Hg y para concentraciones de Hg superiores a 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ R^2 solo tiene un valor de 0,38.

La relación entre la concentración del nitrato y el mercurio se muestra en la figura 8.9. En este caso, al representar las concentraciones de NO_3^- frente a Hg , se observa como los mayores valores de Hg están relacionados con contenidos también elevados de nitratos.

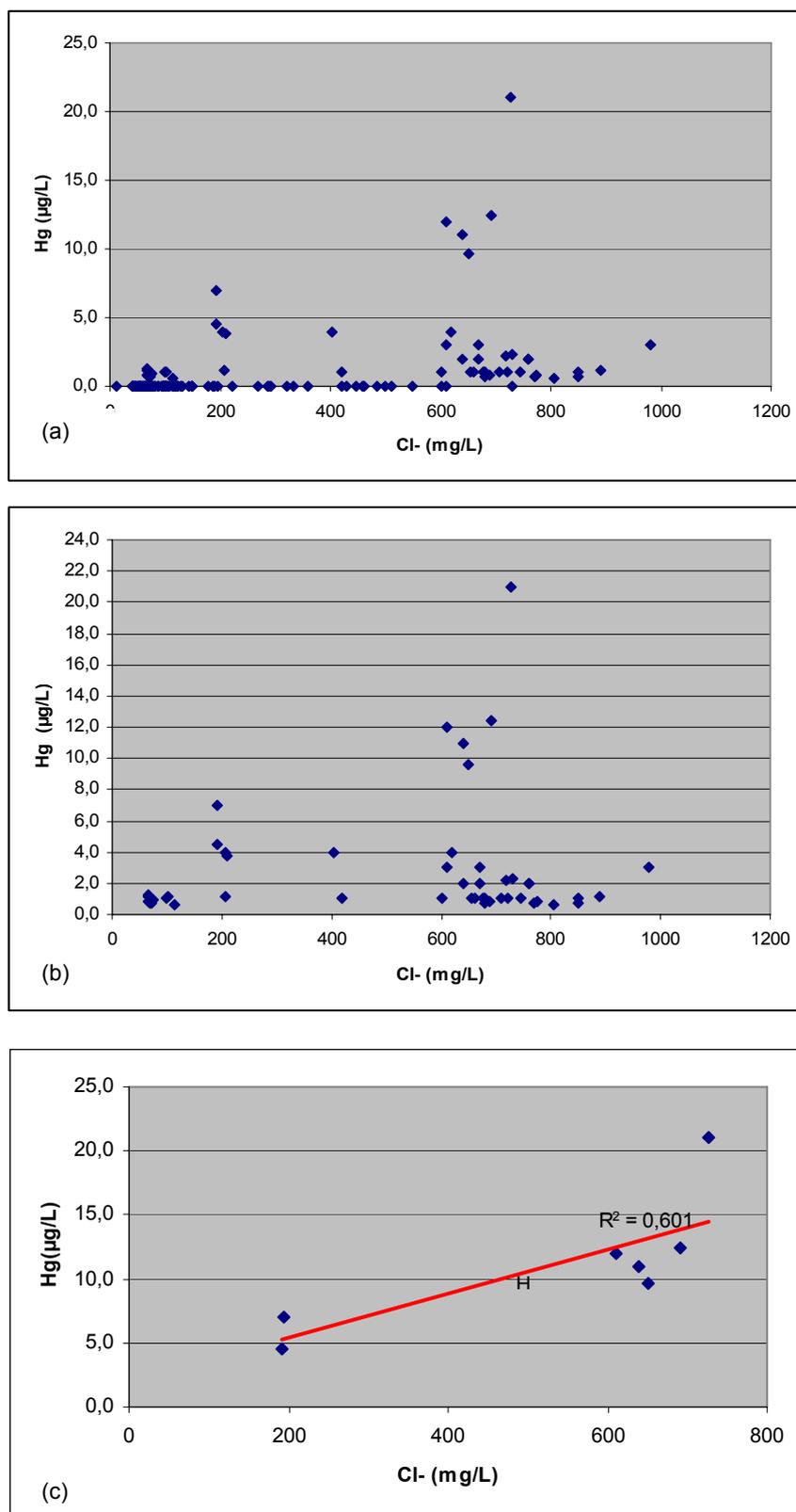


Figura 8.7. Diagramas de dispersión Hg vs Cl (a) Todos los análisis, (b) Solo con Hg detectado, (c) Hg > 4 µg/L.

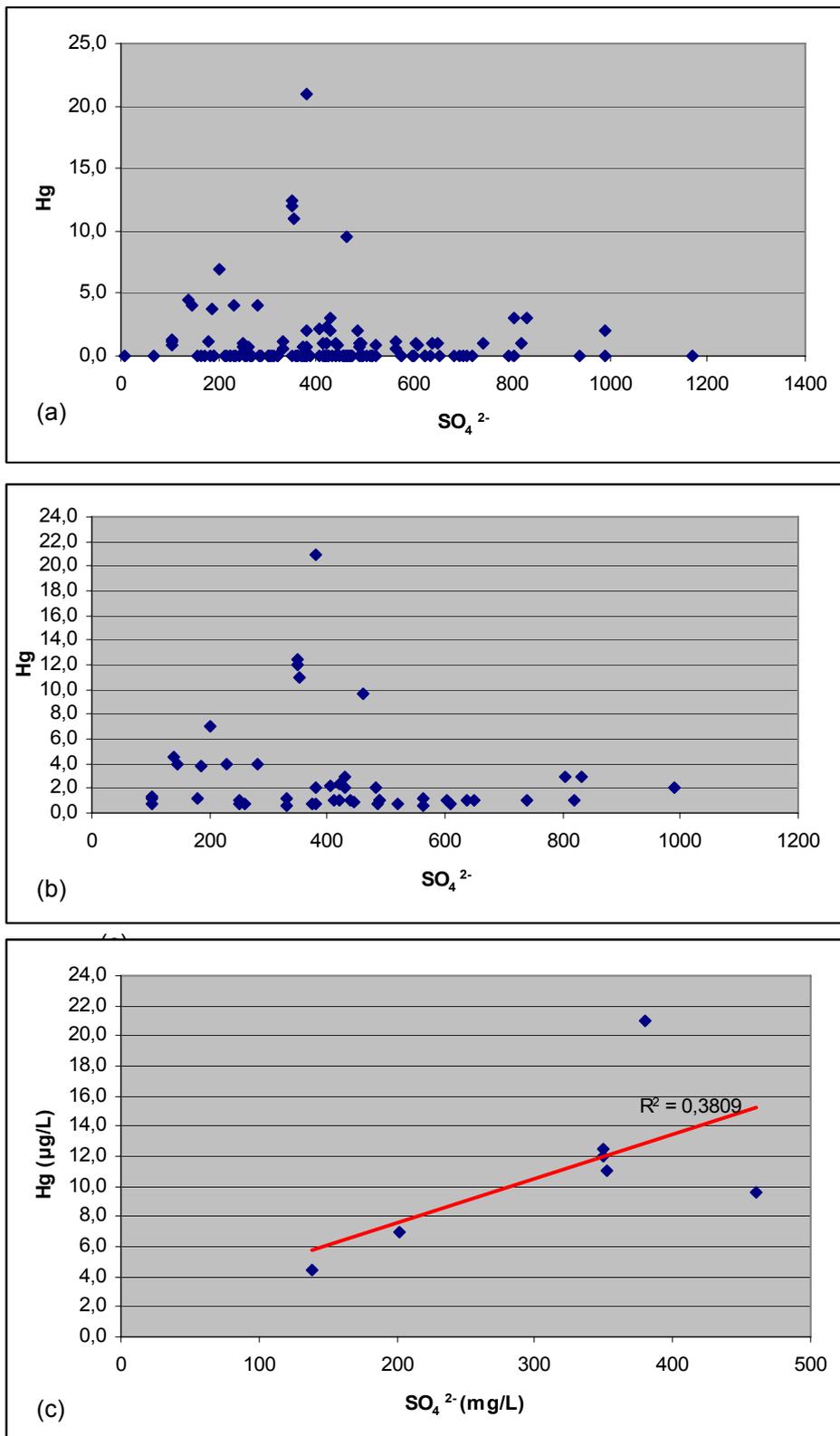


Figura 8.8 Diagramas de dispersión Hg vs SO₄²⁻ (a) Todos los análisis, (b) Solo con Hg detectado, (c) Hg > 4 µg/L

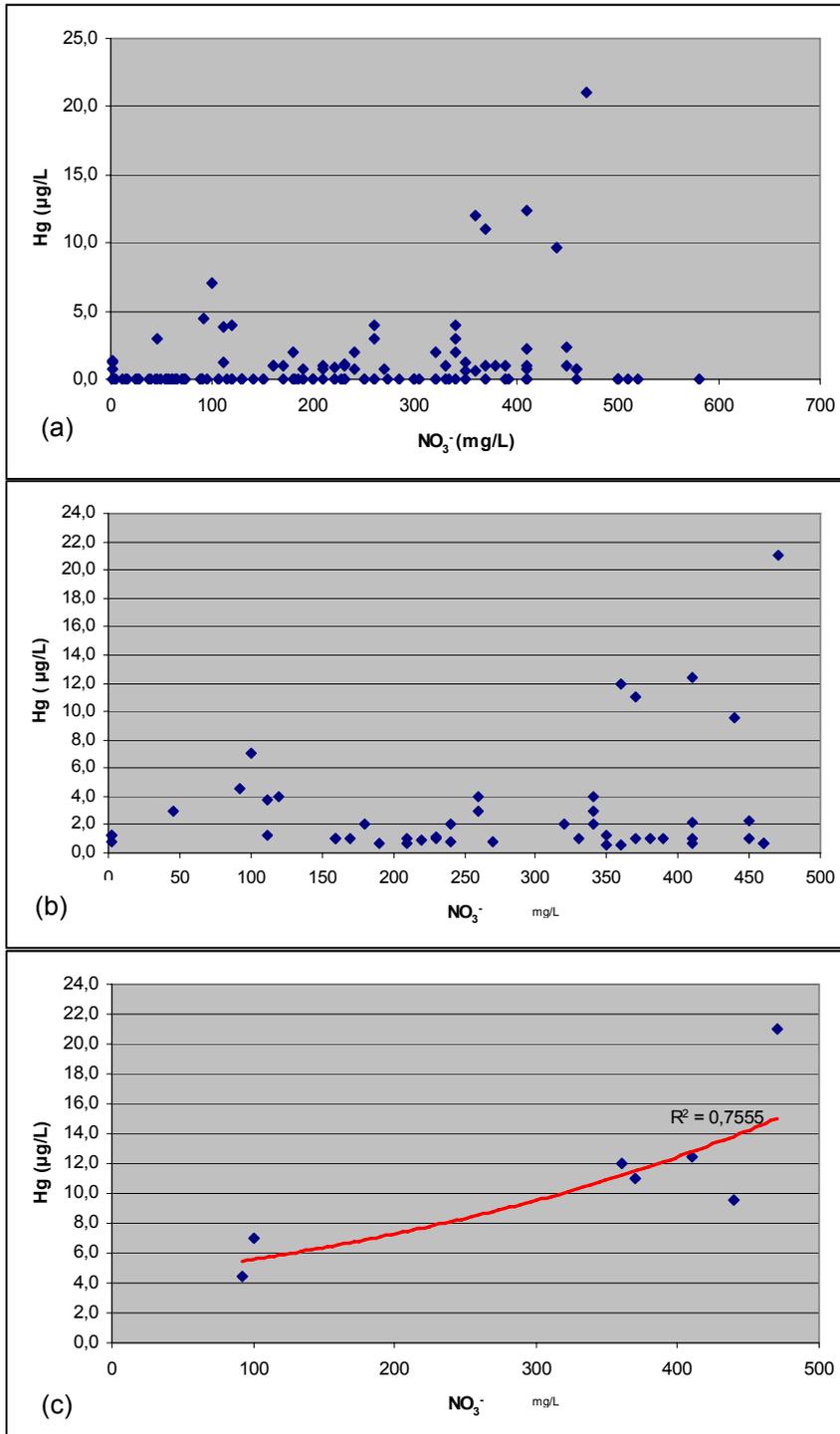


Figura 8.9. Diagramas de dispersión Hg vs NO₃⁻ (a) Todos los análisis, (b) Solo con Hg detectado, (c) Hg > 4 µg/L

En este caso se ha obtenido una correlación de $R^2 = 0,75$ para los análisis con $Hg > 4 \mu g/L$ (figura 8.9 c), utilizando una función exponencial $y = 4,2825e^{0,0027x}$. Este resultado es coherente con el muestreo efectuado, ya que las cuatro muestras que presentan mayor contenido en Hg (entre 11 y 21 $\mu g/L$), son las recogidas en el pozo de Unión Agrícola (zona de la Rambleta), en plena zona de riegos y aplicación de abonos.

La relación entre el ion sodio y el mercurio se muestra en la figura 8.10. A primera vista no se observa una relación aparente entre la concentración en Na^+ y Hg, ni siquiera entre las muestras con mayor contenido en mercurio.

Sin embargo al relacionar la sílice con el mercurio (figura 8.11) se obtienen resultados significativos. El rango de valores de sílice, para el total de las muestras, oscila entre 5 y 22 mg/L. Las muestras en las que se ha detectado mercurio se sitúan en un rango de valores de sílice más estrecho, entre 8 y 17 mg/L. Sin embargo cuando se tienen en cuenta las muestras con mayor concentración de Hg (mayor de 4 $\mu g/L$) se agrupan en torno a contenidos en sílice entre 10,6 y 13,6 mg/L, y de ellos la mayor parte (9 de 11 análisis) se sitúan entre 10,6 y 11,8 mg/L de SiO_2 . Estos resultados pueden ser interpretados de acuerdo con la posible presencia de mercurio en forma coloidal. Este aspecto se ha tratado de forma específica en el pozo de Unión Agrícola, donde se han sometido algunas muestras a filtración. Este aspecto será tratado posteriormente, cuando se trate en detalle el caso de este pozo concreto.

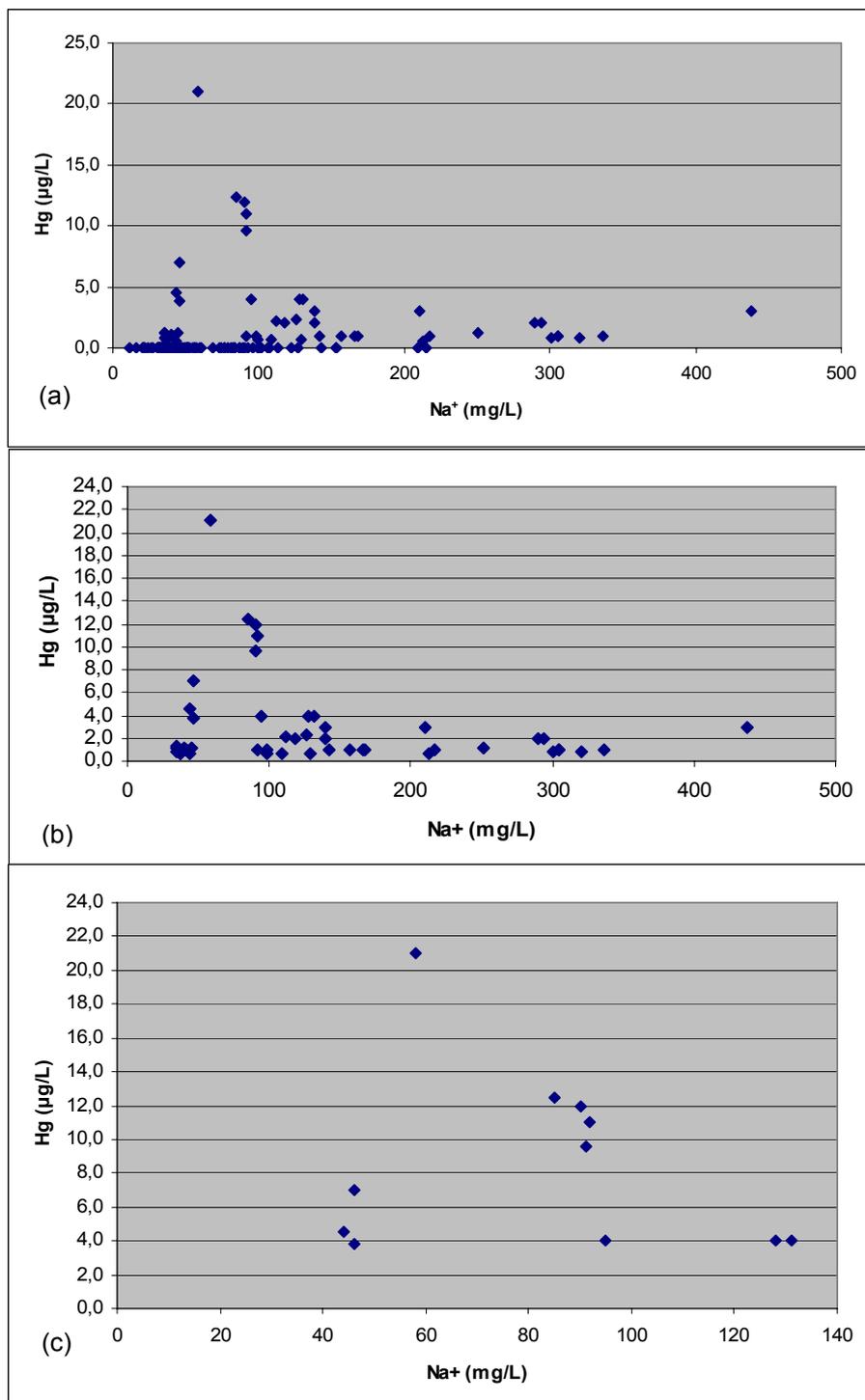


Figura 8.10. Diagramas de dispersión Hg vs Na⁺ (a) Todos los análisis, (b) Solo con Hg detectado, (c) Hg > 4 µg/L

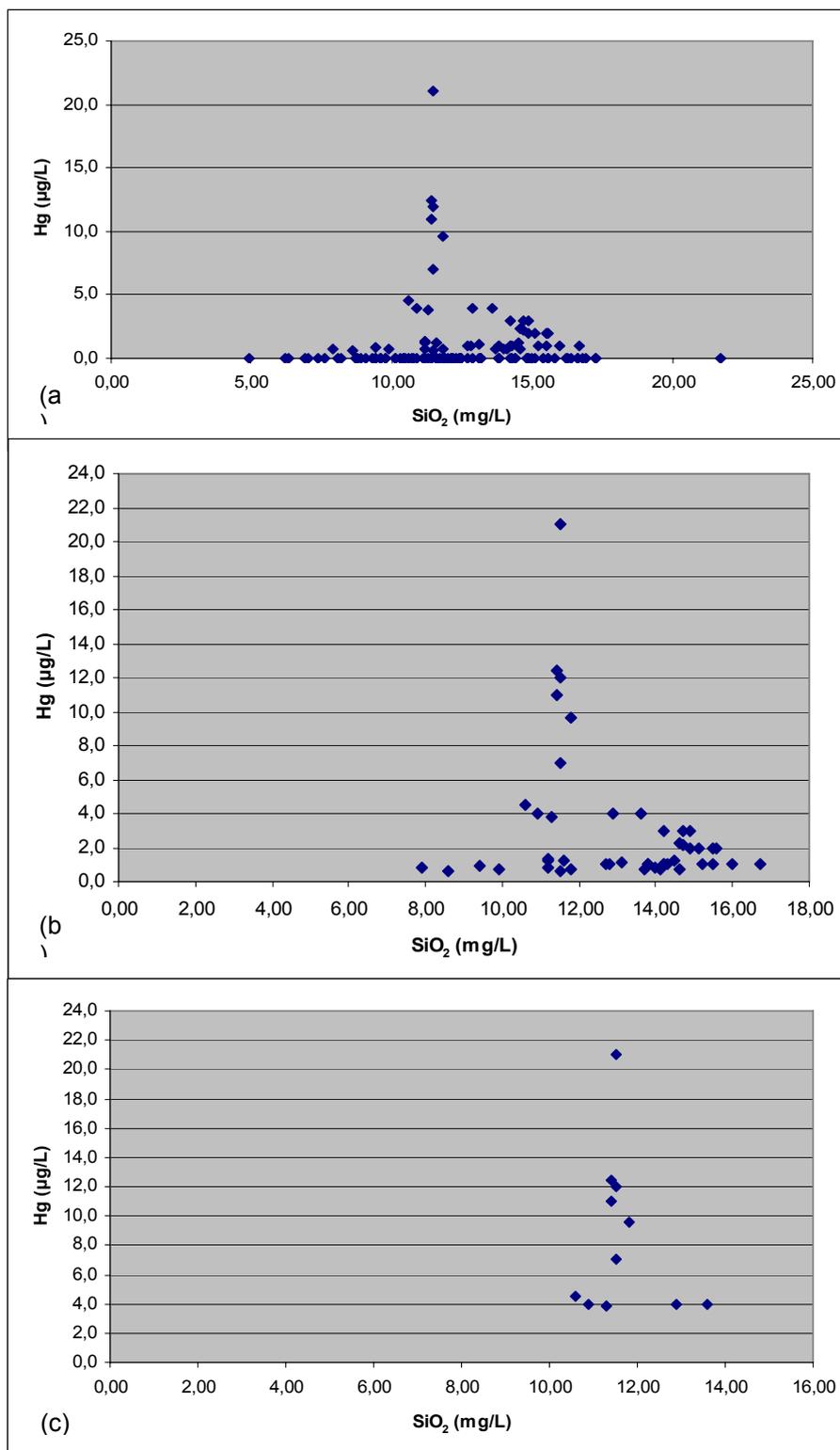


Figura 8.11. Diagramas de dispersión Hg vs SiO_2^- (a) Todos los análisis, (b) Solo con Hg detectado, (c) Hg > 4 µg/L

La relación entre mercurio y el resto de metales se considera de gran trascendencia a la hora de determinar una posible contaminación de origen industrial, ya que los vertidos de residuos industriales (sólidos, líquidos y emisiones gaseosas) suelen contener varios metales pesados. Dicha relación se muestra en la figura 8.12.

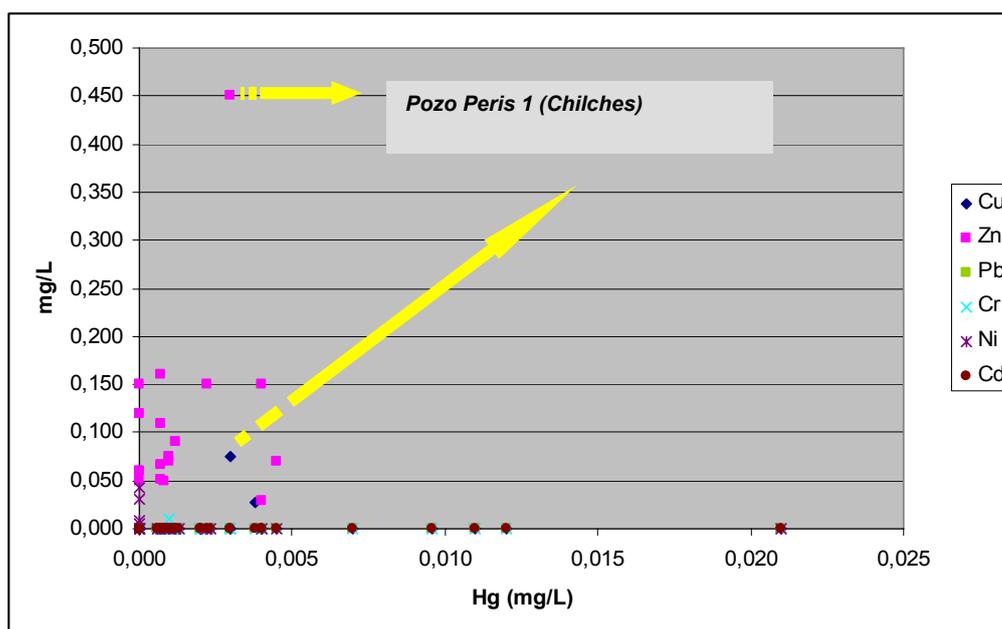


Figura 8.12. Diagrama de dispersión Hg vs Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Cd.

Como puede observarse en dicha figura, aunque no se puede establecer ninguna tendencia en cuanto a los contenidos de Hg y el resto de los metales, se aprecia una relación clara entre la coexistencia de Zn y Hg en un número considerable de análisis. Destaca entre ellos el realizado en la muestra del pozo Peris nº 1 (Chilches) en la muestra del 7 de julio de 2004, en la que se encontró una concentración de 450 µg/L de Zn, 3 µg/L de Hg, y 75 µg/L de Cu (tabla 8.7).

Tabla 8.7. Análisis de dos muestras tomadas en el pozo Peris nº1 (Chilches), con un año de diferencia (julio 2004 y julio 2005)

Nº Pozo	FECHA	Tº	pH	Eh	Cond	DQO	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	NO ₂ ⁻
302610015	07/07/04	19,7	6,91	242	3630	1,6	610	832	260	260	210	144	420	18	0
302610015	28/07/05	19,7	6,85	66,	4070	1,5	760	990	303	240	290	150	466	18	0

Nº Pozo	FECHA	NH ₄ ⁺	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd	Hg
302610015	07/07/04	0	0	14,7	0,075	0,450	0,000	0,000		0,0000	0,00300
302610015	28/07/05	0	0	15,1	0,000	0,000	0,000	0,000		0,0000	0,00200

El análisis de la muestra de fecha 7 de julio de 2004, se puede considerar, a priori, como característico de una contaminación polimetálica, posiblemente de origen industrial, en una zona donde existe una significativa salinización por intrusión marina (Cl⁻ 610 mg/L, Na⁺ 210 mg/L). Sin embargo en la muestra tomada un año después, no se detecta la presencia de Zn ni de Cu, mientras que se mantiene una concentración de Hg muy similar (3 µg/L en 2004 y 2 µg/L en 2005). Estos resultados se pueden interpretar en dos sentidos. Por un lado se puede considerar que la presencia de los tres metales en 2004 se debe a contaminación de origen industrial, mientras que en 2005 solo se detecta la presencia de Hg debido a la persistencia en el medio de este metal (el mercurio inicialmente fijado a la matriz del acuífero se moviliza lentamente debido a la presencia de Cl⁻ que daría lugar a ClHg). Otra interpretación posible sería la existencia de una contaminación industrial superpuesta a una desorción de Hg natural desde la propia formación que constituye el acuífero, ya que en este sector de Chilches los materiales pliocuaternarios proceden del trías mineralizado de la sierra del Espadán.

Existen sin embargo otros puntos donde se ha detectado la presencia conjunta de Zn y Hg, tanto en la zona de la Rambleta como en los sectores de borde (Miramar, Montalar y Corral Blanc). En la figura 8.13 se muestra la ubicación de dichos puntos.

A diferencia del mercurio, al cual no se termina de encontrar un origen antrópico determinante, en el caso del Zn existe una muy probable influencia industrial. Este metal se utiliza de manera sistemática en distintos sectores industriales:

- En la industria metalúrgica, el zinc es un mineral imprescindible para galvanizar el acero y evitar que se oxide. A este respecto se han identificado empresas relacionadas con este sector tanto en el término municipal de Castellón de la Plana, como en Almassora.
- El óxido de cinc es el más conocido y utilizado industrialmente, especialmente como base de pigmentos blancos para pintura, pero también en la industria del caucho y en cremas solares. Se ha identificado actividad industrial relacionada con estos sectores (fabricación de pintura e industria del caucho) en Castellón de la Plana, Villarreal y Almassora, principalmente, y en menor medida en Alcora, Vall de Uxó, Burriana y Onda.
- En la industria cerámica, la más extendida a lo largo de toda la Plana de Castellón, la mayor parte de los esmaltes contienen óxidos de zinc, con el fin de conferir la opacidad deseada a esmaltes transparentes. También en la industria cerámica, se usa el sulfuro de zinc dopado con Cu, Ag, Mn, Al, Eu y/o Dy, como pigmento en pinturas al fuego para la estampación de objetos de vidrio, cerámica o porcelana.

- El cloruro de zinc se utiliza en la fabricación de desodorantes y el sulfuro de zinc para la elaboración de pinturas luminiscentes.

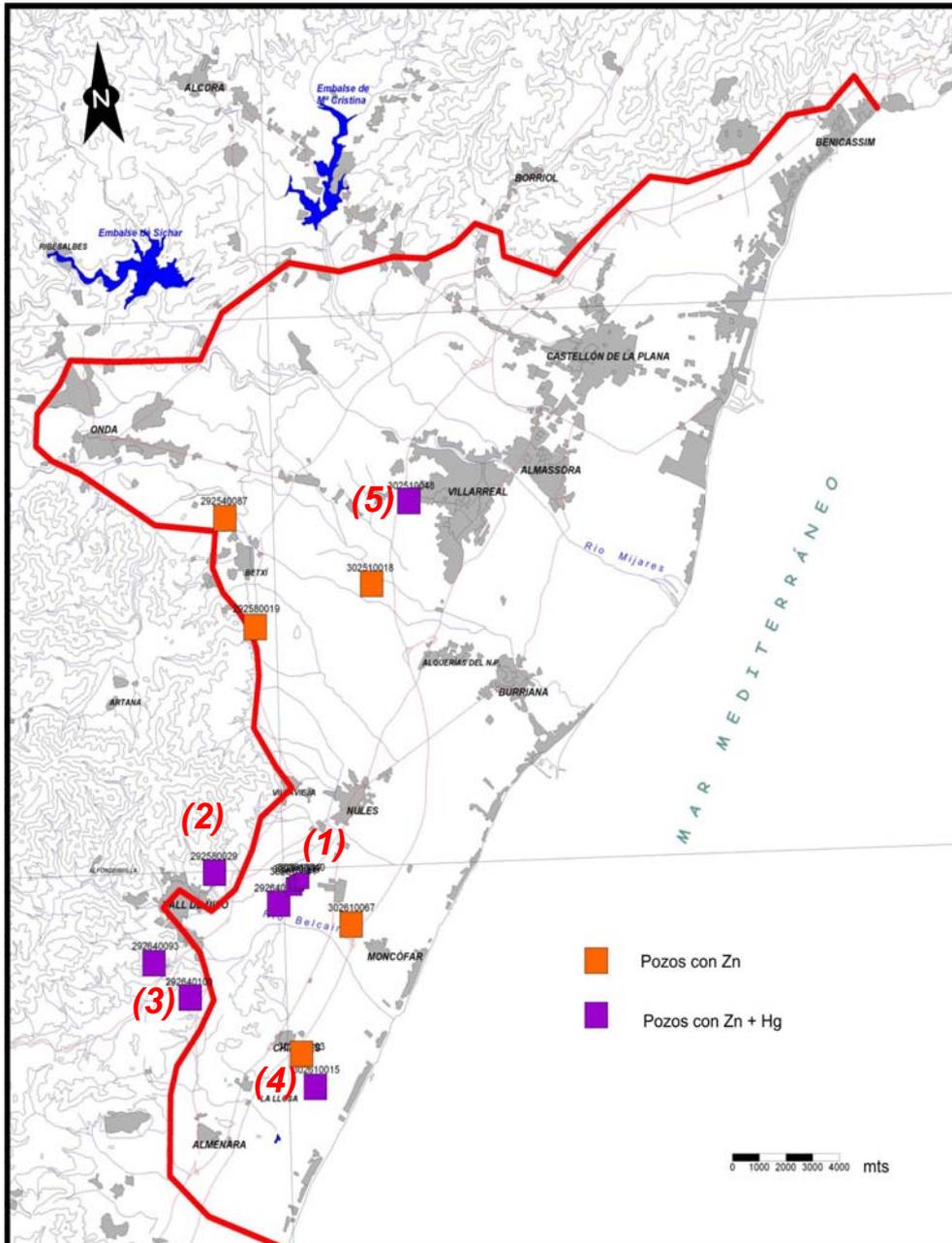


Figura 8.13. Ubicación de pozos donde se ha detectado la presencia de Zn. En color morado se marcan los pozos donde se ha detectado en algún momento Hg y Zn. Esta circunstancia se produce en los sectores de Rambleta (1), Miramar (2), Montalar-Corral Blanc (3), Chilches (4) y Villarreal oeste (5).

Con el fin de obtener un posible aporte de metales pesados vía atmosférica, se realizó un muestreo de agua de lluvia en tres puntos de la Plana: Betxí, Vall de Uxó-Miramar y La Rambleta, (figura 8.14).

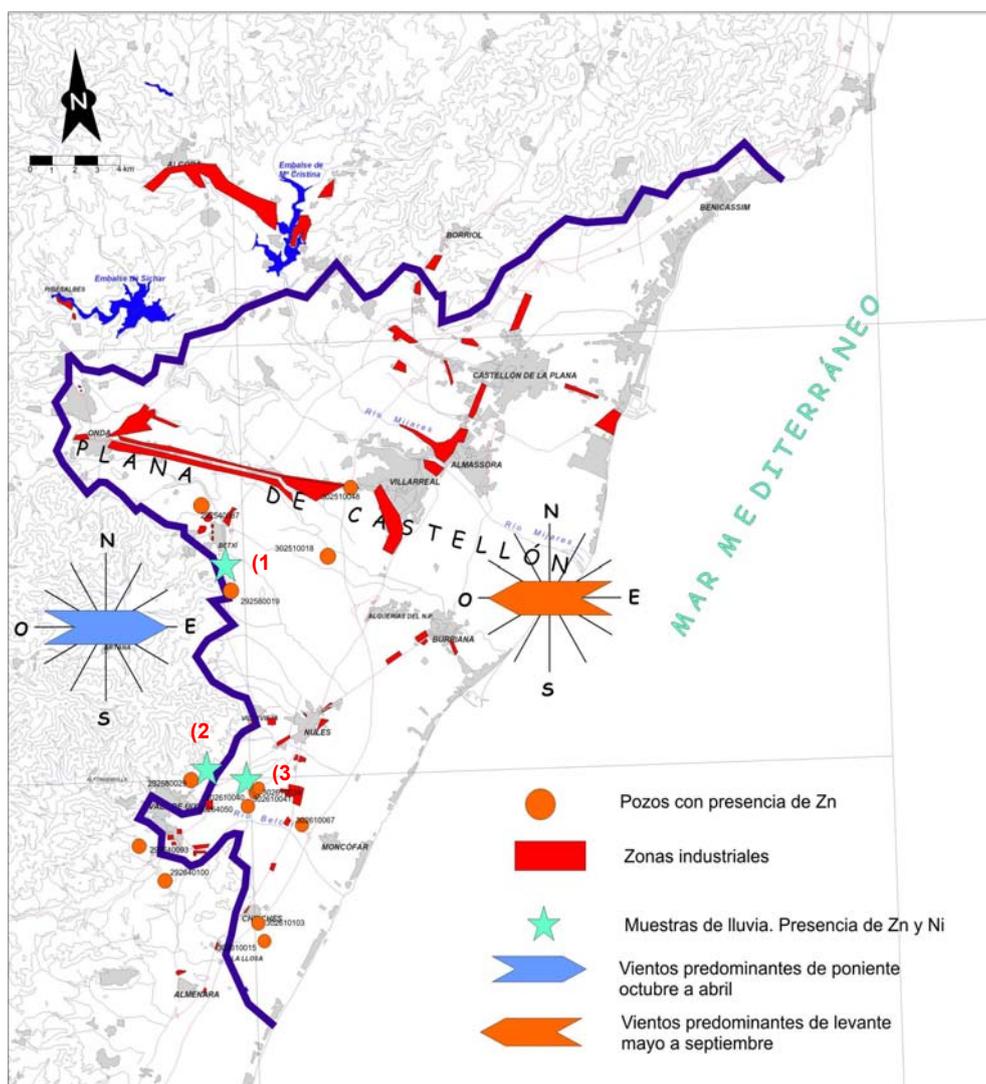


Figura 8.14. Mapa de las principales zonas industriales de la Plana de Castellón. Se muestra la ubicación de los tres puntos de muestreo de agua de lluvia -estrella azul- (1) zona de Betxí, (2) zona de Vall de Uxó – Miramar, (3) zona La Rambleta (Unión Agrícola). En los tres puntos se ha detectado la presencia de Zn (0,5 mg/L de promedio) y Ni (0,006 mg/L de promedio). Se muestra asimismo la dirección predominante de los vientos: poniente (O a E) de octubre a abril, y levante (E a O) de mayo a septiembre. Compárese con los pozos donde aparece Zn.

Se siguió el procedimiento de muestreo explicado en el capítulo 2, para lo cual se diseñó un dispositivo específico, pensado para obtención de mercurio (ver capítulo 2). Los resultados analíticos se muestran en la tabla 8.8:

Tabla 8.8. Resultados analíticos de las muestras de agua de lluvia recogidas para la determinación de metales pesados. Todos los resultados en mg/L excepto la conductividad ($\mu\text{S/cm}$) y pH.

POZO	FECHA	UTMX	UTMY	pH	Cond	SiO ₂	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd	Hg	Br
Miramar	24/08/2005	738869	4413690				0,0	0,41	0,0	0,0	0,004	0,0	0,0	
Miramar	20/10/2005	738869	4413690				0,0	0,55	0,0	0,0	0,006	0,0	0,0	
Miramar	29/11/2005	738869	4413690	7,1	13	0,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,007
U. Agrícola	24/08/2005	740570	4413200				0,0	0,68	0,0	0,0	0,009	0,0	0,0	
U. Agrícola	20/10/2005	740570	4413200				0,0	0,24	0,0	0,0	0,009	0,0	0,0	
U. Agrícola	15/11/2005	740570	4413200				0,0	0,00	0,0	0,0	0,003	0,0	0,0	
U. Agrícola	15/11/2005	740570	4413200				0,0	0,00	0,0	0,0	0,002	0,0	0,0	0,007
Betxí	02/09/2005	739720	4422800				0,0	0,53	0,0	0,0	0,005	0,0	0,0	
Betxí	20/10/2005	739720	4422800				0,0	0,17	0,0	0,0	0,006	0,0	0,0	
Betxí	29/11/2005	739720	4422800	7,1	28	0,1	0,0	0,00	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0	0,008

Los puntos de muestreo se situaron en zonas próximas a puntos donde se encontró mercurio en las aguas subterráneas. Para su ubicación se tuvieron en cuenta las direcciones preferentes de los vientos, con el fin de intentar captar las aguas de lluvia posiblemente afectadas por las emisiones atmosféricas de la industria azulejera de la zona de Nules-Moncófar-Chilches, y de la zona industrial de Castellón-Almassora-Villarreal. Para ello se tuvieron en cuenta las trayectorias más probables de los vientos obtenidos en la página Web del Instituto Nacional de Meteorología. Según los datos del aeródromo de Manises (Plana de Valencia), asimilables al régimen de vientos en la Plana de Castellón, existen dos direcciones preferentes que se pueden sintetizar de la siguiente manera:

- Entre octubre y abril predominan los vientos de poniente, y por lo tanto en sentido opuesto a la ubicación de los puntos de muestreo con respecto a los núcleos industriales. En los meses límite de octubre y abril se perciben los efectos de los vientos de levante.
- Entre mayo y septiembre predominan los vientos de levante, y por lo tanto los puntos de muestreo se sitúan a sotavento de las zonas industriales. En los meses límite de mayo y septiembre se perciben los vientos de poniente. Este periodo es por lo tanto el más propicio para detectar la influencia de las emisiones atmosféricas de la industria.

Se realizaron tres campañas de muestreo: finales de agosto-principios de septiembre, octubre y mediados-finales de noviembre. En el punto de muestreo de La Rambleta (Unión Agrícola), se duplicó la muestra del 15 de noviembre. Los resultados obtenidos indican la ausencia de mercurio en el agua de lluvia. Sin embargo se detectó la presencia de Zn en las muestras de agosto-septiembre y octubre. En las muestras de noviembre no se detecta. Esto está en concordancia con el régimen de los vientos. Es decir, aparece zinc en las muestras con predominio e influencia de los vientos de levante (periodo estival y de principios del otoño), mientras que está ausente en épocas de predominio de vientos de poniente.

Para el caso del Ni se detecta en todas las muestras excepto en las de noviembre de Miramar y Betxí. Este metal, en forma de óxido, se utiliza principalmente para la elaboración de tintes, y especialmente en la industria cerámica. En este sector industrial se usa, al igual que el óxido de cromo, para moderar la acción de los demás óxidos, sobre todo las de aquellos con mayor fuerza de coloración como el de

cobalto, consiguiendo tonos más suaves y delicados. Empleado como único colorante en esmaltes y barnices da una coloración de colores castaños que no resultan acertados. En combinación con zinc y/o bario se obtienen colores azules grisáceos. En combinación con el magnesio se obtienen colores verde-azules.

Se trata por lo tanto de dos metales que son ampliamente utilizados en la **industria cerámica**. Por ello en principio su aparición en el medio, se atribuye a esta actividad. Su presencia en el agua de lluvia y por lo tanto en el agua de recarga de los acuíferos puede ser el origen de la presencia de zinc en pozos alejados de puntos de vertido y situados en los acuíferos triásicos de borde, como en Miramar-Corraliza (292580039), Corral Blanc (292640093) y Montalar motor nº1 (292640100). De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta que el promedio de precipitaciones para el periodo mayo a septiembre (incluyendo la mitad de las precipitaciones de abril y de octubre) es de 214,5 L/m², según los datos de la estación meteorológica de Almassora (página Web del Instituto Nacional de Meteorología), y para un valor medio de 0,43 mg/L de Zn (obtenido de la media de los valores de concentración de Zn en los puntos de muestreo), el aporte anual de Zn caído sobre el suelo es de 92,23 mg/m², solo en las zonas situadas a sotavento de los puntos de emisión. Parte de este metal será arrastrado junto con el agua de recarga del acuífero y otra parte quedará depositado o retenido en el suelo.

8.2.3. Ensayos especiales en muestras de aguas subterráneas

Volviendo al problema del mercurio, se ha realizado un seguimiento más exhaustivo de la evolución de la concentración de mercurio en algunos de los pozos donde se han obtenido las mayores concentraciones de Hg como el de Unión Agrícola (292640096) en la

zona de La Rambleta, el pozo de Corral Blanc (292640093), el pozo de Montalar motor nº1(292640100).

a) Ensayos en el pozo de Unión Agrícola (zona de La Rambleta)

Este pozo fue seleccionado por ser el que mayores concentraciones de Hg ha tenido tanto en los trabajos previos como en los muestreos realizados en el presente estudio.

En este pozo se tomaron muestras filtradas y acidificadas, filtradas sin acidificar, no filtradas y acidificadas, y no filtradas y sin acidificar. En la figura 8.15 se muestra el gráfico de evolución de Hg y Cl⁻ en muestras no filtradas y acidificadas en las fechas: 7 de julio de 2004, 15 de enero de 2005, 2 de septiembre de 2005 y 10 de noviembre de 2005.

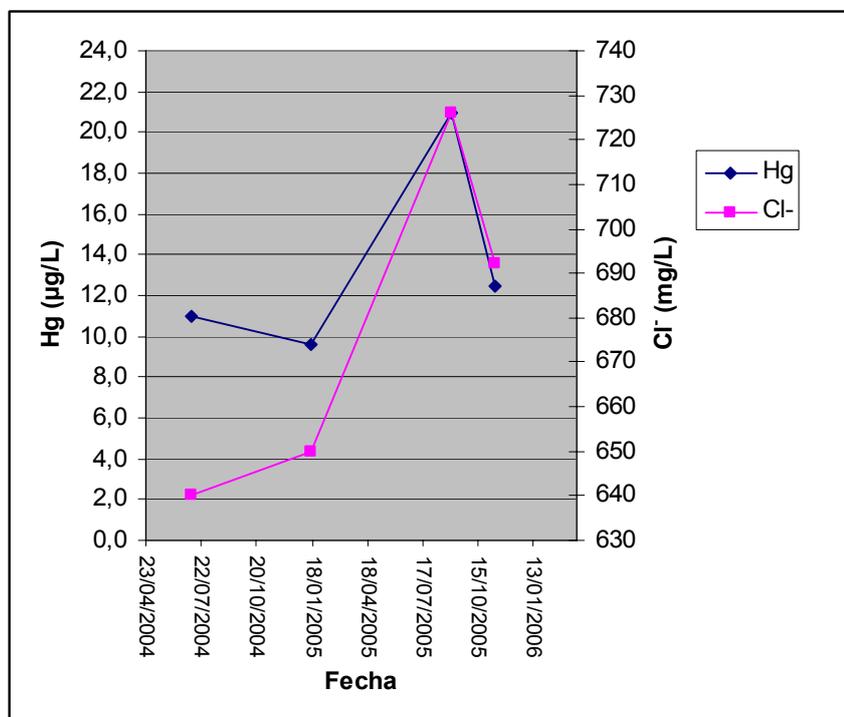


Figura 8.15. Gráfico de evolución de Hg y Cl⁻ en el pozo de Unión Agrícola (292640096), en muestras no filtradas y acidificadas.

Como puede observarse en la figura 8.15, existe una marcada concordancia entre las concentraciones del ion cloruro y el mercurio, de manera que se infiere una correspondencia entre el proceso de salinización del acuífero (intrusión marina) y el incremento en la concentración de Hg. Este proceso se produce en el acuífero en situaciones de bombeo intensivo. Dicho de otro modo, se considera factible una relación directa entre el proceso de intrusión marina o de bombeo intensivo y la aparición de Hg.

Con el fin de acotar la forma de aparición de mercurio en el agua subterránea captada por este pozo, se procedió a la toma de muestras entre los días 2 a 5 de septiembre de 2005, sometiénolas a combinaciones de filtrado (Millipore de 0,45 micras), no filtrado, acidificación (ácido nítrico Suprapur 2,5 ml/500 ml de muestra) y no acidificación, analizando posteriormente uno de los filtros en busca de mercurio. Se determinó además, como blanco, y con el fin de corregir los datos obtenidos, el contenido en Hg de varios filtros sin utilizar, obteniéndose un valor entre 1 y 2,5 ng de Hg. El resultado se muestra en la tabla 8.9.

Tabla 8.9. Resultados de combinar filtrado, no filtrado, acidificación y no acidificación en muestras del pozo de Unión Agrícola (292640096)

Fecha muestra	Procedimiento	Hg ($\mu\text{g/L}$)	Filtro (ng Hg/L agua filtrada)*
02/09/2005	Sin filtrar y acidificada	21,0	
03/09/2005	Filtrada y acidificada	20,0	42,8
04/09/2005	Filtrada sin acidificar	0,0	
05/09/2005	Sin filtrar y sin acidificar	0,0	

* Análisis del filtro (Millipore de 0,45 micras de luz de malla). Blanco del filtro 1-2,5 ng de Hg.

Para interpretar estos resultados es necesario aclarar los siguientes aspectos:

- La acidificación de la muestra pone en disolución la totalidad del mercurio existente, es decir: Hg disuelto + Hg ligado a partículas + Hg ligado a coloides, por lo que en un análisis se obtendrá el Hg total. Análogamente la no acidificación de la muestra implica que solo se detectará en el análisis las fases disueltas en estado natural.
- El filtrado de las muestras, con filtro de 0,45 μm , implica que se retienen todos los tamaños de partícula superiores a dicho tamaño, es decir solo pasan los coloides (partículas con tamaños que oscilan entre 1 nm y 1 μm).

Por lo tanto a la vista de los resultados obtenidos se observa que la presencia de Hg depende solo de la acidificación de la muestra. Es decir, las muestras no acidificadas no presentan mercurio en ningún caso, mientras que las muestras acidificadas presentan prácticamente la misma cantidad de mercurio (20 y 21 $\mu\text{g/L}$) independientemente de ser sometidas a filtrado. Por lo tanto, el mercurio presente no corresponde a fases disueltas en estado natural, ya que es necesario forzar su disolución mediante acidificación. Por otro lado, las muestras filtradas y no filtradas tienen prácticamente la misma cantidad de Hg, por lo que éste no está ligado a partículas mayores de 0,45 μm . De hecho en el filtro analizado solo se ha detectado 42,8 ng de Hg en 1L de muestra filtrada. Corrigiendo el valor máximo del blanco del filtro de 2,5 ng de Hg, el resultado es de 40,3 ng de Hg/L de muestra, o 0,04 $\mu\text{g/L}$. Esto implica que la mayor parte del Hg se encuentra ligado a partículas menores de 0,45 μm o lo que es lo mismo, a coloides.

Los coloides son partículas que presentan una gran superficie relativa lo que les permite interaccionar con los contaminantes presentes en el agua con gran facilidad, y en consecuencia acelerar el transporte de los contaminantes absorbidos en su superficie (Delos, 2007). Debido a su pequeño tamaño, pueden viajar a gran velocidad a través de medios fracturados e incluso porosos, y recorrer grandes distancias. Se trata realmente de sistemas intermedios entre las verdaderas disoluciones y las suspensiones gruesas, integrados por nanopartículas, no visibles, de un determinado material.

Los metales pesados se encuentran en las aguas como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el pozo de Unión Agrícola parecen indicar que el mercurio presente en el agua subterránea se encuentra ligado a una fase coloidal.

Con el fin de determinar la influencia del procedimiento de conservación de las muestras, de la composición del envase de almacenamiento de la muestra y del procedimiento de ensayo en los resultados, se realizó, en noviembre de 2005, una experiencia consistente en tomar 8 muestras, de las cuales 4 fueron contenidas en envases de vidrio y otras 4 en envases de plástico. A su vez y para cada tipo de envase se hicieron las siguientes variaciones:

- Muestra filtrada y conservada con HNO_3 .
- Muestra filtrada y conservada con HNO_3 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Muestra no filtrada y conservada con HNO_3 .

- Muestra no filtrada y conservada con HNO_3 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Además en cada muestra se siguieron dos procedimientos de ensayo:

- Determinación de mercurio sin digestión previa: medida por espectrofotometría de absorción atómica, por técnica de vapor frío con reducción con cloruro de estaño (II), con un equipo Varian 220-FS.
- Determinación de mercurio con digestión previa: ataque de la muestra con ácido sulfúrico y ácido nítrico. Adición de permanganato potásico y eliminación de su exceso con clorhidrato de hidroxilamina. Medida por espectrofotometría de absorción atómica, por técnica de vapor frío con reducción con cloruro de estaño (II), con un equipo Varian 220-FS.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.10.

No se observan diferencias relevantes en los resultados cuando se comparan las muestras almacenadas en envases de vidrio y de plástico, para procedimientos similares de tratamiento, por lo que se descarta que se produzcan retenciones significativas de mercurio en los envases de plástico.

En cuanto al procedimiento de ensayo no se observa una pauta clara de variación de la concentración de Hg entre las muestras sometidas y no sometidas a digestión. En las muestras almacenadas en vidrio se aprecian valores ligeramente inferiores para las muestras sometidas a digestión, del orden de $0,6 \mu\text{g/L}$. Sin embargo en las muestras almacenadas en plástico las variaciones son erráticas.

Ante procedimientos similares de estabilización de la muestra, se aprecian por lo general valores inferiores de concentración de Hg en las muestras filtradas que en las no filtradas, del orden de $1,1 \mu\text{g/L}$. Sin

embargo al realizar el análisis del filtro de una de las muestras se obtuvieron 56 ng de Hg para 2 L de muestra filtrada, lo que representa 28 ng/L de muestra (0,028 µg/L), muy inferior a la variación encontrada en el agua. Ello hace suponer que se pueda haber volatilizado parte del mercurio durante el almacenamiento del filtro en bolsa de plástico o durante el procedimiento del ensayo. Este consistió en: ataque de muestra con agua regia, adición de permanganato potásico y eliminación de su exceso con clorhidrato de hidroxilamina. Medida por fotospectrometría de absorción atómica por la técnica de vapor frío con reducción con cloruro de estaño (II), en un equipo Varian 220-FS.

Tabla 8.10. Resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el pozo de Unión Agrícola para determinar la influencia de los procedimientos de estabilización, ensayo y tipo de envase.

Nº Muestra	Tratamiento	Envase	Hg (µg/L) sin digestión	Hg (µg/L) con digestión
1	Sin filtrar y conservada con HNO ₃	Vidrio	12,41	11,76
2	Sin filtrar y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇	Vidrio	11,97	11,90
3	Filtrada y conservada con HNO ₃	Vidrio	12,18	11,69
4	Filtrada y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇	Vidrio	10,79	9,78
5	Sin filtrar y conservada con HNO ₃	Plástico	12,43	12,68
6	Sin filtrar y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇	Plástico	12,16	11,17
7	Filtrada y conservada con HNO ₃	Plástico	11,94	11,89

Nº Muestra	Tratamiento	Envase	Hg ($\mu\text{g/L}$) sin digestión	Hg ($\mu\text{g/L}$) con digestión
8	Filtrada y conservada con HNO_3 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Plástico	11,91	12,33

b) Ensayos en el pozo Corral Blanc

En el pozo de Corral Blanc (292640093) en agosto de 2005 se tomó una muestra doble y se comparó el resultado con la muestra tomada un año antes. Se procedió asimismo a determinar el Hg contenido en el filtro. El resultado se muestra en la tabla 8.11

Tabla 8.11. Resultados analíticos de Hg en el pozo de Corral Blanc en muestra doble filtrada y análisis de filtro (milipore 0,45 μm). Valor obtenido en filtro corregido según resultado en blanco Comparación con el valor obtenido en muestra sin filtrar un año antes.

Pozo	Fecha muestra	Tratamiento	Hg agua ($\mu\text{g/L}$)	Hg filtro (ng/1L de muestra filtrada)
Corral Blanc	27/07/2004	Sin filtrar y conservada con HNO_3	4,0	
Corral Blanc	24/08/2005	Sin filtrar y conservada con HNO_3	4,0	
Corral Blanc	24/08/2005	Filtrada y conservada con HNO_3	3,8	39

Los valores obtenidos de Hg en muestras tomadas con 13 meses de diferencia (julio de 2004 y agosto de 2005), son idénticos (4 $\mu\text{g/L}$). Sin embargo en la muestra filtrada de agosto de 2005 se obtiene un valor ligeramente inferior (3,8 $\mu\text{g/L}$). El contenido en Hg del filtro es

de 39 ng/1 L de muestra filtrada, lo que implica 0,04 µg/L aproximadamente. Estos resultados son concordantes con los obtenidos en el pozo de Unión Agrícola, en la zona de la Rambleta, a pesar de que el pozo de Corral Blanc capta el acuífero de borde (dolomías triásicas en facies Muschelkalk). De nuevo se observa una mínima retención de Hg en el filtro (0,2 µg/L de diferencia entre la muestra filtrada y sin filtrar), aunque se debe perder parte del Hg retenido en el filtro por el procedimiento de almacenamiento de la muestra en bolsa de plástico o durante la determinación analítica, ya que el Hg encontrado en el filtro es solo de 0,04 µg/ 1L de muestra filtrada. Es también significativa la estabilidad de la concentración de Hg en un lapso de tiempo de algo más de un año.

c) Ensayos en el pozo de Montalar motor nº1

En el pozo de Montalar motor nº1(292640100) se siguió la misma metodología que en el pozo de Corral Blanc anteriormente descrita. Es decir, se tomó muestra duplicada en agosto de 2005 para determinar las diferencias entre muestra filtrada y no filtrada, se analizó el contenido de Hg en el filtro y se comparó el resultado con el obtenido un año antes en una muestra no filtrada. Hay que indicar que en este pozo existen dos tomas de agua denominadas 1 y 2 respectivamente, por lo que en agosto de 2005 se tomó una muestra en cada una de ellas. La muestra filtrada corresponde a la toma 1. Los resultados se muestran en la tabla 8.12.

Tabla 8.12. Resultados analíticos de Hg en el pozo de Montalar Motor nº1 en muestra doble filtrada y análisis de filtro (milipore 0,45 µm). Valor obtenido en filtro corregido según resultado en blanco . Comparación con el valor obtenido en muestra sin filtrar un año antes.

Pozo	Fecha muestra	Tratamiento	Hg agua (µg/L)	Hg filtro (ng/1L de muestra filtrada)
Montalar motor nº1	27/07/2004	Sin filtrar y conservada con HNO ₃	Bajo límite de detección (<0,5)	
Montalar motor nº1 (1)	23/08/2005	Sin filtrar y conservada con HNO ₃	1,2	
Montalar motor nº1 (1)	24/08/2005	Filtrada y conservada con HNO ₃	0,8	101,6
Montalar motor nº1 (2)	22/08/2005	Sin filtrar y conservada con HNO ₃	1,3	

Como ocurrió en los casos anteriores también se produce una ligera retención de Hg en el proceso de filtrado de la muestra, obteniéndose un valor de 0,5 µg/L menor en muestra filtrada. En este caso la concentración de Hg en el filtro es de 0,1 µg/L siendo por lo tanto superior a los casos anteriores de Corral Blanc y Unión Agrícola, pero aun 5 veces menor que la diferencia obtenida entre muestra filtrada y no filtrada.

En este pozo, que capta el acuífero triásico de borde (dolomías del Muschelkalk) se produce un incremento en la concentración de mercurio desde el año 2004 al 2005 desde valores por debajo del límite

de detección ($< 0,5 \mu\text{g/L}$) hasta $1,2 - 1,3 \mu\text{g/L}$. La similitud de valores obtenidos en 2005 entre las dos tomas descarta que la presencia de Hg se deba al propio sistema de distribución.

d) El Pozo San Miguel.

Este pozo, con número de registro 302510048, situado inmediatamente al oeste de Villarreal, en una zona con gran desarrollo de la industria cerámica (carretera Onda-apeadero de Betxí-Villarreal), se ha considerado como un ejemplo de afección por actividad industrial, al igual que el pozo Peris 1. En los distintos análisis realizados en muestras tomadas a lo largo del año 2005, se ha detectado la presencia de Zn, Ni y Hg (ver tabla 8.13).

Tabla 8.13. Análisis realizados en el pozo San Miguel (302510048), situado al oeste de Villarreal. Todos los valores en mg/L excepto la conductividad ($\mu\text{S/cm}$) y el Hg en filtro (μg). En rojo se han distinguido los valores anómalos en metales pesados. El valor de Hg en el filtro corresponde a 0,5 litros de muestra filtrada.

Fecha	Cond	Cl	SO ₄ ²⁻	CO ₃ H	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	K ⁺	pH	SiO ₂	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cd	Hg	Hg en filtro
12/01/2005	1397	72	380	211	210	37	25	248	1	7,70	11,8	0,0	0,110	0,0	0,0		0,0	0,0007	
23/08/2005	1570	75	350	210	210	34	27	236	1	7,30	12,2	0,0	0,120	0,0	0,0	0,000	0,0	0,0000	
10/11/2005	1326	69	322	217	230	34	26	234	1	7,40	12,5	0,0	0,000	0,0	0,0	0,043	0,0	0,0000	0,016
10/11/2005	1326	69	322	217	230	34	26	234	1	7,40	12,5	0,0	0,000	0,0		0,005	0,0	0,0000	

La presencia de Zn y Ni, con valores relativamente elevados, en algunas de las muestras, se atribuyen a la actividad industrial cerámica. La presencia de Hg ($0,7 \mu\text{g/L}$), próxima al límite de detección ($0,5 \mu\text{g/L}$), en uno de los análisis (muestra del 12/01/2005) es sin embargo relativamente baja si se compara con los valores obtenidos en otras zonas aparentemente no afectadas por actividad industrial. El análisis del filtro en la muestra filtrada y acidificada del 10 de noviembre de 2005, se encontraron $0,016 \mu\text{g}$ de Hg tras filtrar 0,5 litros de muestra.

Sin embargo en esta misma muestra de agua no se detectó Hg, al igual que en la muestra no filtrada. Por lo tanto en caso de existir Hg de origen antrópico en el agua captada por este pozo, afectado por actividad industrial cerámica, éste se encontraría en valores muy bajos, rondando el límite de detección de la técnica analítica (0,50,5 µg/L). En estos análisis también destaca la constancia de los constituyentes mayoritarios, tratándose de un agua sulfatada-bicarbonatada cálcica, con altas concentraciones de nitratos por afección agrícola (210 a 230 mg/L). La concentración de cloruros es sin embargo media-baja con valores típicos de acuíferos costeros no afectados por intrusión marina.

8.2.4. Relación entre los resultados analíticos de Hg en las aguas subterráneas y las posibles fuentes naturales y antrópicas de metales pesados

En la figura 8.5, y en el mapa 8.2 del anexo I, se muestra la distribución de puntos de agua donde se detectó la presencia de Hg (Hg >0,5 µg/L), pudiéndose observar una evidente relación espacial con los sistemas deposicionales cuaternarios procedentes del área fuente triásica de la Sierra de Espadán. En la misma figura 8.5 y en el mapa 6.1 del anexo I, se han representado los puntos de aguas en los que se ha detectado mercurio en la Plana de Castellón, y los principales indicios mineros, con sus correspondientes paragénesis, tanto en la sierra de Espadán como el en desierto de las Palmas. En estas figuras es evidente la correspondencia espacial entre las mineralizaciones del la sierra del Espadán, ricas en Hg, Co, Cu y Ba, y la presencia de mercurio en la mitad meridional de la Plana de Castellón, y en el propio acuífero triásico de borde. En la mitad norte de la Plana, más próxima al dominio del desierto de las Palmas, donde las

mineralizaciones son de Pb-Zn, no se ha detectado ningún punto de agua con Hg.

En la figura 8.16. se han representado todos los puntos en los que se ha detectado mercurio, haciendo una distribución de clases. Se observa que la zona más afectada corresponde al entorno de La Rambleta (al norte del río Belcaire) – Miramar (acuífero triásico de borde). Entre ellos destaca el punto 292640098 -Unión Agrícola – en Vall de Uxó, con 21 $\mu\text{g/L}$, y el punto 292580039 -Miramar-Corraliza-, con 7 $\mu\text{g/L}$. Estos mismos resultados se obtuvieron en los trabajos previos (CHJ, 1998; UJI, 1999), aunque en aquellos los valores obtenidos en 1998 fueron más bajos: 1,3 y 4,7 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, lo que parece indicar que se ha producido, en estos sectores, un empeoramiento de la calidad del agua subterránea en lo que respecta a la concentración de mercurio.

En el mapa 8.2 del anexo I se muestra la distribución de las distintas clases en las que se ha dividido la concentración de Hg encontrada en las aguas subterráneas en el contexto geológico. Las máximas concentraciones se encuentran en pozos que o bien captan directamente los acuíferos triásicos (Miramar, Miramar-Corraliza, Montalar, Corral Blanc), o bien se sitúan a menos de 2 Km de distancia del borde triásico de la mitad meridional de la Plana.

Con el fin de no descartar ninguna posibilidad sobre el origen del Hg encontrado en las aguas subterráneas, se ha buscado una posible relación espacial entre los pozos con Hg detectado y los puntos potenciales de contaminación antrópica de los que se tiene constancia. De este modo se ha representado en los mapas 8.3 a 8.10 la distribución de puntos de agua con mercurio y distintos vertidos actuales e históricos. Esta información se ha superpuesto a la piezometría existente en la primera campaña de muestreo de 2004, y

con la situación de la piezometría en octubre de 1998 (cuando se detectó la presencia de mercurio en estudios previos) con el objeto de apreciar el posible transporte subterráneo de contaminantes.

En el mapa 8.3 se muestran vertidos históricos de la industria cerámica, tanto de acumulación de lodos en superficie, como los vertidos realizados en antiguas excavaciones de extracción de áridos. Aparentemente la distribución de pozos con mercurio no guarda ninguna relación con estos vertidos, ni bajo una situación de flujo subterráneo marcada por la piezometría de julio de 2004 ni bajo la piezometría de octubre de 1998 (mapa 8.4), cuando también se detectó la presencia de mercurio en estos mismos pozos.

Sin embargo esta circunstancia cambia cuando se relacionan los pozos con mercurio y los vertederos de residuos sólidos. En este caso, tanto para la piezometría de 2004 (mapa 8.5) como la de 1998 (mapa 8.6), son numerosos los casos en los que los pozos con Hg se sitúan aguas abajo de dichos vertederos. Tal es el caso de los pozos del área de Betxí (292540076 y 292540077), situados a unos 2 Km aguas abajo de los vertederos incontrolados clausurados V14, V15 y V16, o los pozos de la zona de La Rambleta (entre los que se incluye el ya mencionado pozo de Unión Agrícola -292640096- con 21 µg/L de Hg), situados en el entorno de los vertederos V7 (incontrolado), V8 (incontrolado) y V11 (controlado de residuos industriales inertes). Una situación similar se produce en el pozo 292640093 –Corral Blanc- situado aguas abajo del antiguo vertedero incontrolado de RSU de Vall de Uxó, donde también se han encontrado evidencias de residuos industriales y lodos de depuradora.

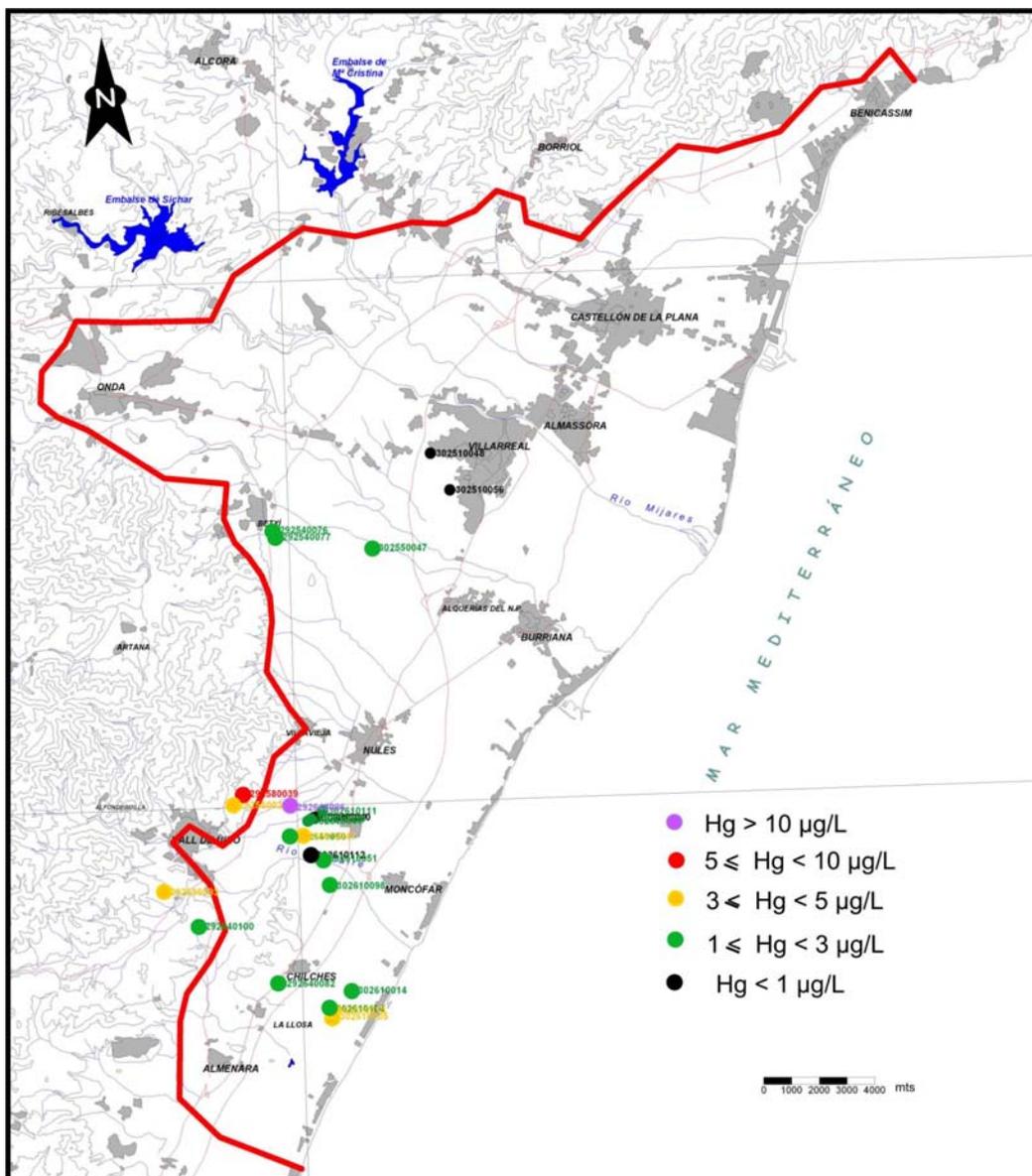


Figura 8.16. Distribución de puntos donde se ha detectado la presencia de mercurio en las aguas subterráneas. La mayor concentración (21 µg/L) se obtuvo en el punto 292640098 -Unión Agrícola – en Vall de Uxó (en color morado).

En lo que respecta a vertidos históricos de aguas residuales (mapa 8.7 del anexo I), se ha encontrado una posible relación espacial en el caso de los pozos con mercurio del área de Betxí (292540076 y 292540077) con vertidos antiguos de aguas residuales urbanas e industriales de la industria cerámica, al cauce del río Seco de Betxí (ARH14) y a la red de alcantarillado (ARH15). Algo similar ocurriría con el pozo 302510048 en Villarreal, situado aguas abajo de vertidos históricos de aguas residuales procedentes de la industria cerámica, ARH 55 y ARH 56, que consistieron en vertidos en superficie e inyección en pozos respectivamente.

Cabe destacar en este mismo apartado de vertidos históricos el denominado en el mapa como ARH4, que corresponde al vertido histórico de aguas residuales sin tratar de la industria del curtido (vertido de la antigua fábrica Segarra), que se produjo desde la década de 1950 hasta principios de la década de 1990. Este vertido podría haber afectado a la zona de La Rambleta

En el mapa 8.8 del anexo I se muestran los vertidos actuales de aguas residuales procedentes de depuradoras en relación con los pozos con mercurio. Aparentemente los vertidos más significativos relacionados con las zonas afectadas por mercurio son los que se producen en el entorno del río Belcaire, entre Vall de Uxó y Moncófar. Se trata de los vertidos:

- AR 5: Se trata del vertido a una balsa de riego del agua procedente de la EDAR de aguas residuales urbanas de Vall de Uxó. Aunque en esta agua no se ha encontrado mercurio en el presente proyecto, en los trabajos previos (UJI, 1999) sí se encontró en los lodos de la depuradora. El agua de esta balsa es elevada hasta un depósito regulador donde es mezclada con otras aguas y utilizadas para el riego de distintas zonas en Vall

de Uxó. Este vertido podría haber afectado a cualquier zona regada con estas aguas residuales, en caso de que contuviesen mercurio.

-AR 6: Vertido de aguas residuales de la industria del curtido al cauce seco del río Belcaire, procedentes de la depuradora Mare Nostrum. Aunque no se encontró mercurio en las aguas residuales muestreadas, sí se encontró en los sedimentos del río, muy próximos al punto de vertido con una concentración de 0,86 ppm de Hg. Este valor es elevado teniendo en cuenta que según la legislación holandesa en materia de suelos contaminados se considera que valores superiores a 0,50 ppm son indicativos de una contaminación demostrable. En la misma muestra de sedimento se encontraron asimismo valores elevados de Cr, Cu, Pb y Ba aunque esto se tratará con más detalle en el apartado referente a análisis de suelos. En principio los pozos que se podrían haber visto afectados por este vertido son los más próximos al cauce del río Belcaire, es decir 302610112 y 302610051.

-AR17: Vertido de una salmuera de rechazo de la planta de ósmosis inversa de Vall de Uxó, al cauce seco del barranco Randero, que aunque tiene una alta concentración en sales no presenta metales pesados. Sin embargo coincide con el vertido histórico ARH 4 descrito en el párrafo de vertidos históricos de aguas residuales.

Se ha analizado asimismo la relación entre los pozos con mercurio y aquellos donde se ha detectado la presencia de Zn. Como se ha indicado en el apartado anterior, la presencia de este metal se atribuye en principio a la existencia de contaminación de origen

industrial, relacionada con el sector cerámico. En la figura 8.7 se muestra la situación de dichos puntos, y en el mapa 8.9 se han representado estos puntos así como los vertidos históricos de la industria cerámica. Es significativa la coincidencia espacial de ambos metales en algunos de los pozos con mayores concentraciones de Hg: zona de la Rambleta, Montalar, Corral Blanc y Miramar (estos tres últimos en el acuífero de borde). No se ha detectado sin embargo Zn en el pozo de Unión Agrícola, que es el que presenta los mayores niveles de Hg. En general no se puede establecer una clara coincidencia espacial entre los puntos de agua de con Hg-Zn y los vertidos cerámicos.

En resumen, se puede hablar de dos fuentes potenciales de aporte de mercurio a las aguas subterráneas, una natural procedente de las mineralizaciones de Hg contenidas en los materiales triásicos que constituyen los acuíferos de borde y área fuente de los sedimentos cuaternarios de relleno de la Plana de Castellón, y una fuente antrópica, procedente de los vertidos industriales sólidos, líquidos y gaseosos. En la componente antrópica, sin embargo, no se ha podido encontrar una actividad industrial donde se utilice de manera reconocida el Hg. No es el caso de otros metales, como el Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, ampliamente utilizados en la industria cerámica, galvanizados y la industria del curtido.

8.3. Análisis de suelos

Con el fin de determinar la presencia de metales pesados en el tramo más superficial del suelo (40 cm) y para caracterizar la granulometría de los mismos, se tomaron 30 muestras de las cuales en 15 se realizaron análisis químicos de 23 metales pesados, materia orgánica, pH y análisis granulométrico, y en las 15 restantes muestras

se determinó exclusivamente la granulometría. Las muestras para análisis químicos se situaron en zonas donde se detectó la presencia de mercurio en aguas subterráneas (Rambleta, Miramar, Corral Blanc, Betxí), o bien en zonas susceptibles de haber sufrido afección por actividad industrial. Las muestras para la determinación exclusiva de granulometría se han distribuido a lo largo de todo el acuífero con el fin de poder abordar una cartografía de riesgo de contaminación del agua subterránea por mercurio, ya que la textura del suelo puede ser uno de los factores determinantes del grado de protección de las aguas subterráneas frente a vertidos o aportes de metales pesados desde la superficie. En la figura 8.17 se muestra la distribución de las muestras tomadas durante los años 2005 y 2006.

Los resultados de los análisis químicos y granulométricos se muestran en la tabla del Anexo III, comparándose con los valores de referencia establecidos por la legislación holandesa (*Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment of Netherlands, 1994*) para determinar cuándo un suelo se encuentra contaminado (nivel A). En el mapa 8.10 del Anexo I se muestra la distribución de las muestras y los resultados más significativos.

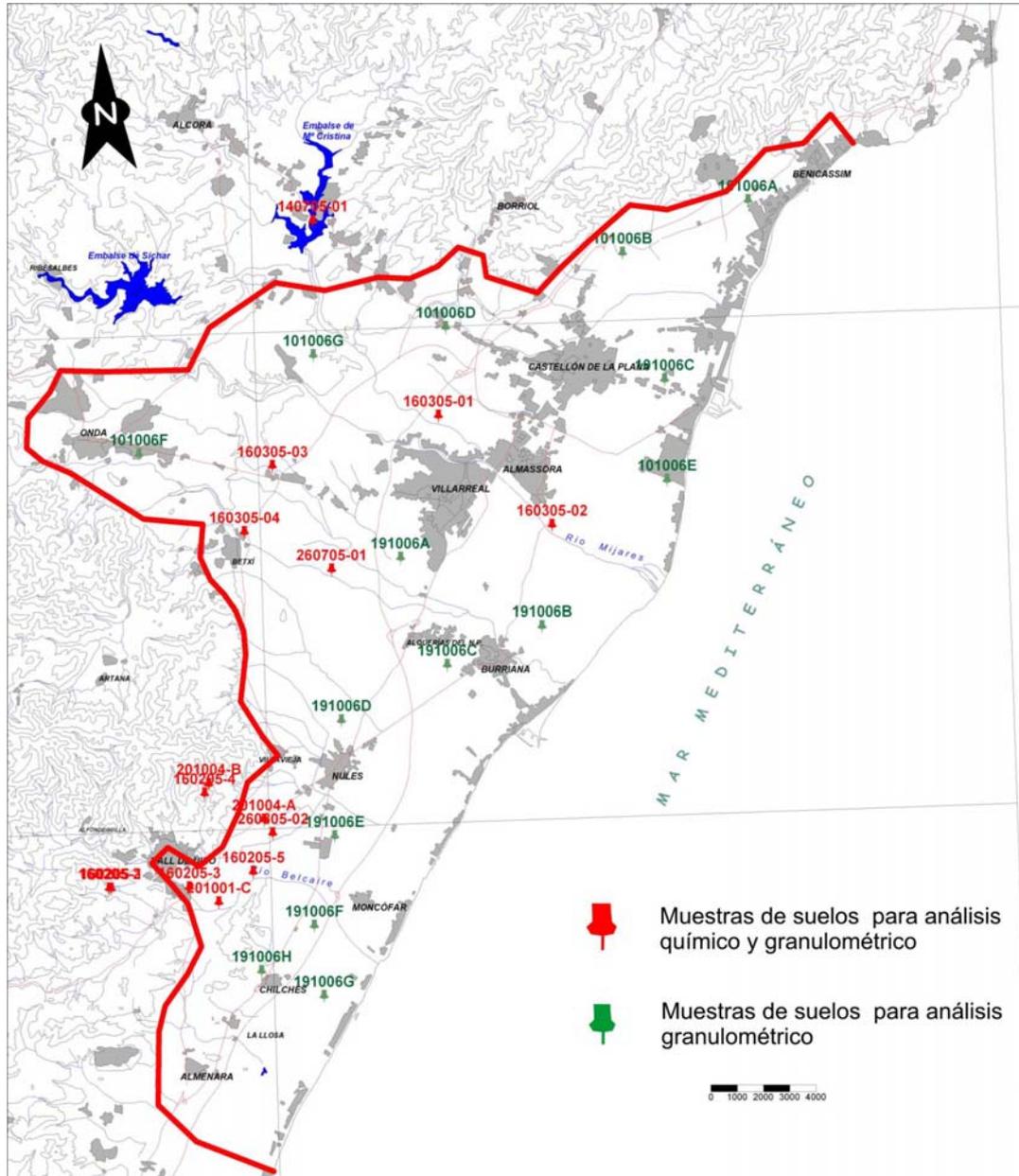


Figura 8.17. Distribución de muestras de suelos. En total se tomaron 30 muestras, en 15 de las cuales se realizaron análisis químicos y granulométricos, y en las 15 restantes se realizaron solo análisis granulométricos.

En cuanto a la granulometría, las muestras tomadas fuera de cauces presentan una alta proporción de arcillas, entre el 22 y el 39%. Se han representado los análisis granulométricos en el diagrama ternario de Feret (figura 8.18). Este diagrama permite clasificar los suelos según el porcentaje de los constituyentes granulométricos principales: arena, limo y arcilla. De acuerdo con esta clasificación, se trata de suelos arcillosos o arenosos/arcillosos y arcillas con mayor o menor contenido de arenas. Estos suelos arcillosos corresponden a los depósitos de abanicos aluviales, glaciares, conos de deyección y coluviones (mapa 8.10 del Anexo I). Sin embargo las muestras tomadas en zonas de cauce suelen tener altas proporciones de gravas y arenas. En la clasificación triangular de Feret se enmarcan principalmente en el campo de las arenas, aunque también hay representantes en los campos de los suelos arenosos y suelos arenos arcillosos. En cuanto a las dos muestras tomadas en la mina abandonada denominada Maripi, al norte de Vall de Uxó, se sitúan en el campo de las arenas.

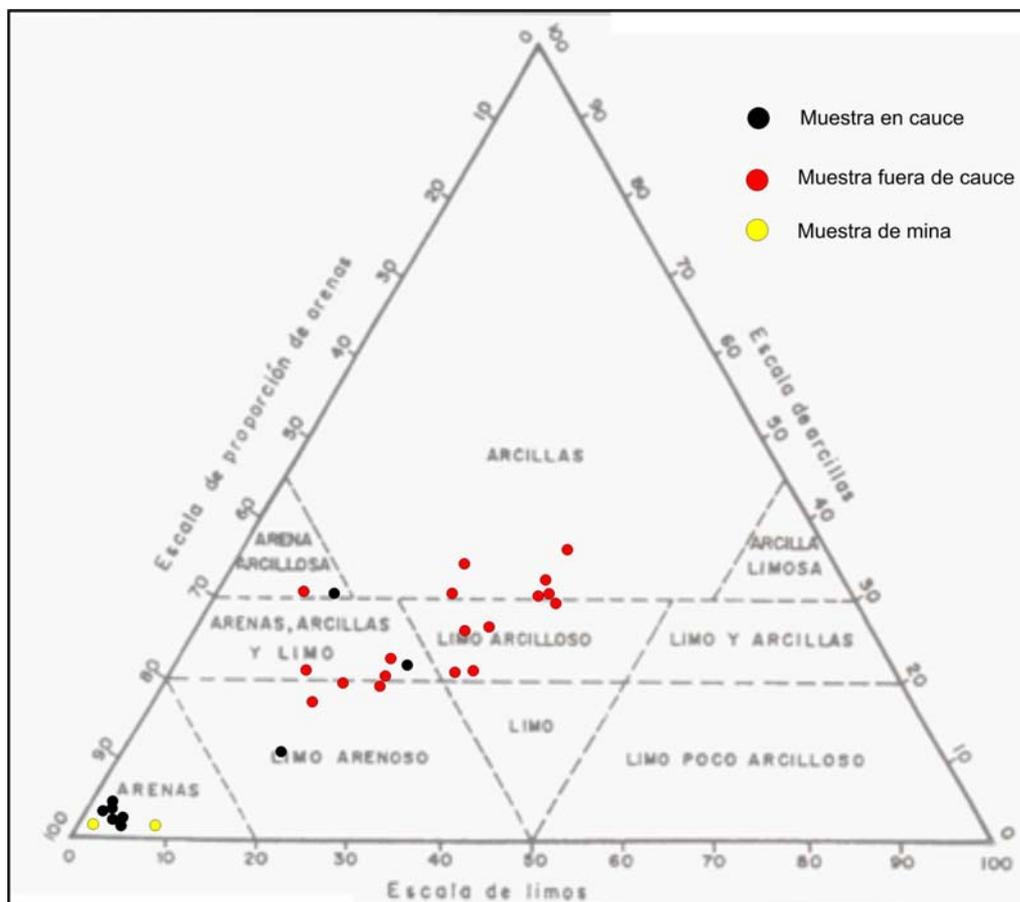


Figura 8.18. Diagrama triangular de Feret para clasificación textural de suelos. Se han representado las 30 muestras tomadas en la zona de estudio. Las muestras tomadas en cauces (círculos negros) y las de la mina Maripi en Vall de Uxó (círculos amarillos), son principalmente arenas, mientras que las correspondientes a depósitos de glaciares, abanicos aluviales, conos de deyección y colusiones (círculos rojos), presentan una mayor proporción arcillosa.

Los resultados de los análisis químicos (anexo III) indican que por lo general existen valores elevados en Ba y Cr en toda la zona de estudio. El **Ba** es parte constituyente principal de la paragénesis mineral en los indicios mineros de la Sierra del Espadán, junto con Hg, Co y de forma accesoria Cu y Ni (Tritlla, 1994; Tritlla y Solé, 1999). En 12 de las 15 muestras de los análisis químicos realizados, se han

encontrado valores superiores a 200 ppm, siendo éste el valor límite considerado para establecer contaminación en suelos. Se llegan a alcanzar valores de hasta 908 ppm en el barranco de Ratils. Estos 12 análisis corresponden a muestras situadas al sur del río Mijares, es decir en la mitad sur de la Plana, en la zona de influencia de la Sierra de Espadán, en lo que respecta a aportes sedimentarios. Las 3 muestras restantes, donde no se obtienen valores altos de Ba se sitúan al norte del río Mijares. Por lo tanto existe una posible fuente natural de bario al relleno de la Plana, que explique dichas concentraciones altas en los suelos.

Sin embargo en lo que respecta al **Cr**, también aparece con valores muy elevados (mayores de 100 ppm) en 12 de los 15 análisis realizados. Este metal no está presente en las mineralizaciones del entorno de la Plana, y las concentraciones más elevadas se han obtenido en puntos relacionados directamente con circunstancias potencialmente contaminantes. De este modo se han obtenido 806 ppm de Cr en el suelo del vertedero incontrolado y recientemente clausurado de Vall de Uxó donde se han vertido durante años residuos cerámicos y lodos de depuradora, 915 ppm en el sedimento del río Belcaire justo en el punto donde vierte sus aguas residuales la depuradora Mare Nostrum, procedentes de la industria del curtido de la zona de Vall de Uxó, y 2.729 ppm de Cr en el propio cauce del río Belcaire, a unos dos kilómetros aguas abajo del mencionado vertido. En el análisis de la muestra de las aguas residuales vertidas por la depuradora de Mare Nostrum al cauce seco del río Belcaire se obtuvieron 261 µg/L de Cr. Por lo tanto la presencia de este metal en el medio, utilizado ampliamente en los tintes tanto en la industria de los curtidos como cerámica, se atribuye a contaminación de origen industrial. La presencia de valores también elevados de Cr en las

muestras tomadas en la mina Maripi, al norte de Vall de Uxó, (250 y 593 ppm respectivamente) hace pensar en un tipo de transporte del Cr vía atmosférica (no detectado sin embargo en los muestreos de agua lluvia realizados), ya que no se puede explicar su existencia en los suelos ni a partir de la mineralización ni por vertidos de residuos industriales, ya que esta antigua explotación se encuentra en un paraje elevado y alejado de puntos de vertido y de actividad industrial. Otro posible origen sería la contaminación de los suelos por la propia actividad minera. El resto de las zonas donde se han encontrado valores altos de cromo en suelos (Betxí, Almassora, Rambleta), están relacionadas, al menos espacialmente con vertidos sólidos o líquidos (mapa 8.11). Destaca sin embargo la ausencia de Cr en los análisis de aguas subterráneas, incluso en pozos muy próximos a los máximos en suelos.

En cuanto al **Zn**, metal muy utilizado en la industria cerámica (sección de esmaltes), así como en la industria de galvanizados, se han encontrado valores por encima del umbral de contaminación de 200 ppm (normativa holandesa), en diversas zonas como Almassora, apeadero de Betxí, cauce del Río Seco de Betxí y vertedero de Vall de Uxó. De todos ellos destacan las 705 y 742 ppm respectivamente del apeadero de Betxí (carretera Onda-Villarreal) y el cauce del Río Seco de Betxí, en relación con vertidos sólidos históricos de la industria cerámica (lodos y restos cerámicos en excavaciones). Existe correspondencia espacial entre algunas de estas zonas y la presencia de Zn en las aguas subterráneas. Tal es el caso del pozo de Santa Elena-Dualde, en Betxí, donde se encontraron 60 µg/L de Zn en el agua. A este metal se le atribuye un origen antrópico. De hecho se detectó su presencia incluso en el agua de lluvia, junto con el Ni.

La presencia de **Cu** en concentraciones superiores a 50 ppm (como umbral de contaminación), solo se ha detectado en relación con las muestras de suelos tomadas en la mina Maripi (Vall de Uxó), con contenidos de 154 y 321 ppm. Debido a su existencia en la paragénesis mineral de la sierra de Espadán, se atribuye a un origen natural. En la muestra tomada en el punto de vertido de la depuradora de Mare Nostrum, se encontraron 50 ppm de Cu. En este caso sí se podría atribuir un origen antrópico, relacionado con los tintes utilizados en la industria del curtido.

En el caso del **Pb**, se han encontrado concentraciones superiores a 50 ppm en zonas relacionadas espacialmente con vertidos industriales cerámicos y de curtidos. Así destacan las 307 y 2.333 ppm de Pb en el cauce del Río Seco de Betxí, las 919 ppm del barranco de Ratils (en la zona del apeadero de Betxí) y las 273 ppm del suelo del vertedero de Vall de Uxó. En todos los casos se encuentran relacionados espacialmente con vertidos de la industria cerámica. En el punto de vertido de la depuradora de Mare Nostrum, en el cauce del río Belcaire, se encontraron 77 ppm de Pb, aunque no se detectó su presencia en las propias aguas residuales vertidas. No se ha encontrado plomo en ningún análisis de aguas subterráneas. A este metal en los suelos se le atribuye un origen antrópico.

En cuanto al **Hg**, solo se ha detectado su presencia con valores superiores a 0,50 ppm (límite para suelos contaminados), en dos de las muestras. Se trata de una de las muestras tomadas en la mina Maripi (0,77 ppm), lo cual se puede deber a la presencia de Hg en la paragénesis mineral de la sierra del Espadán (Ba-Co-Hg-Cu), ya en la zona no hay constancia de la existencia de vertidos actuales o históricos; y la muestra tomada en el punto de vertido de la depuradora Mare Nostrum (0,86 ppm). En las aguas residuales de esta depuradora

no se ha detectado sin embargo la existencia de mercurio. Por lo tanto se puede asegurar un origen natural para la muestra de la mina, mientras que en el caso del río Belcaire no se le puede atribuir un origen cierto, aunque por la tipología de la muestra (sedimento mezclado con residuos del vertido), no se descarta que hayan podido existir vertidos puntuales de mercurio.

8.4. Análisis de aguas residuales

Se han tomado 6 muestras para analizar aguas residuales y una muestra para análisis del lixiviado del vertedero de Vall de Uxó (figura 8.19). Por problemas de desajuste de los equipos analíticos con aguas muy contaminadas, no se pudieron realizar la totalidad de los análisis deseados. Además en dos de las muestras analizadas (aguas residuales brutas de la red de saneamiento de Vall de Uxó, y el lixiviado del vertedero de esta misma localidad, no se pudo realizar el análisis completo, y solo se pudo determinar el mercurio. En el anexo IV se muestran los resultados.

En ninguna de las muestras se ha detectado la presencia de mercurio (analizado en todas las muestras). Con respecto al resto de metales, en las seis muestras donde se han analizado, solo se ha detectado Cr (0,261 mg/L), y Zn (0,029 mg/L) en la muestra del vertido de la depuradora Mare Nostrum al río Belcaire (R-1 en la figura 8.19 y en la tabla del anexo IV) y Zn (0,070 mg/L) en la muestra R-6 de las aguas residuales de Villavieja previas a la entrada en la depuradora de Nules (muestra tomada en una rotura de la conducción). Teniendo en cuenta que esta depuradora trata el agua residual procedente de la industria de curtidos en Vall de Uxó, estos dos metales tienen posiblemente su origen en los tintes utilizados para dar color a la piel. Este resultado contrasta sin embargo con el obtenido en la muestra de

sedimento junto al punto de vertido, donde además de altas concentraciones de cromo (Cr= 915 ppm), se encontró mercurio (Hg= 0,86 ppm) cobre (Cu= 50 ppm), y plomo (Pb= 77 ppm) con valores superiores a los límites considerados por la legislación holandesa para establecer que un suelo se encuentra contaminado. La ausencia de estos metales en la muestra tomada se puede deber a una circunstancia puntual, es decir puede existir variabilidad en la composición del efluente dependiendo de las sustancias que se estén utilizando en cada momento. Este hecho, aunque no se ha constatado de forma analítica, se ha percibido por cambios en la coloración del efluente en distintas visitas.

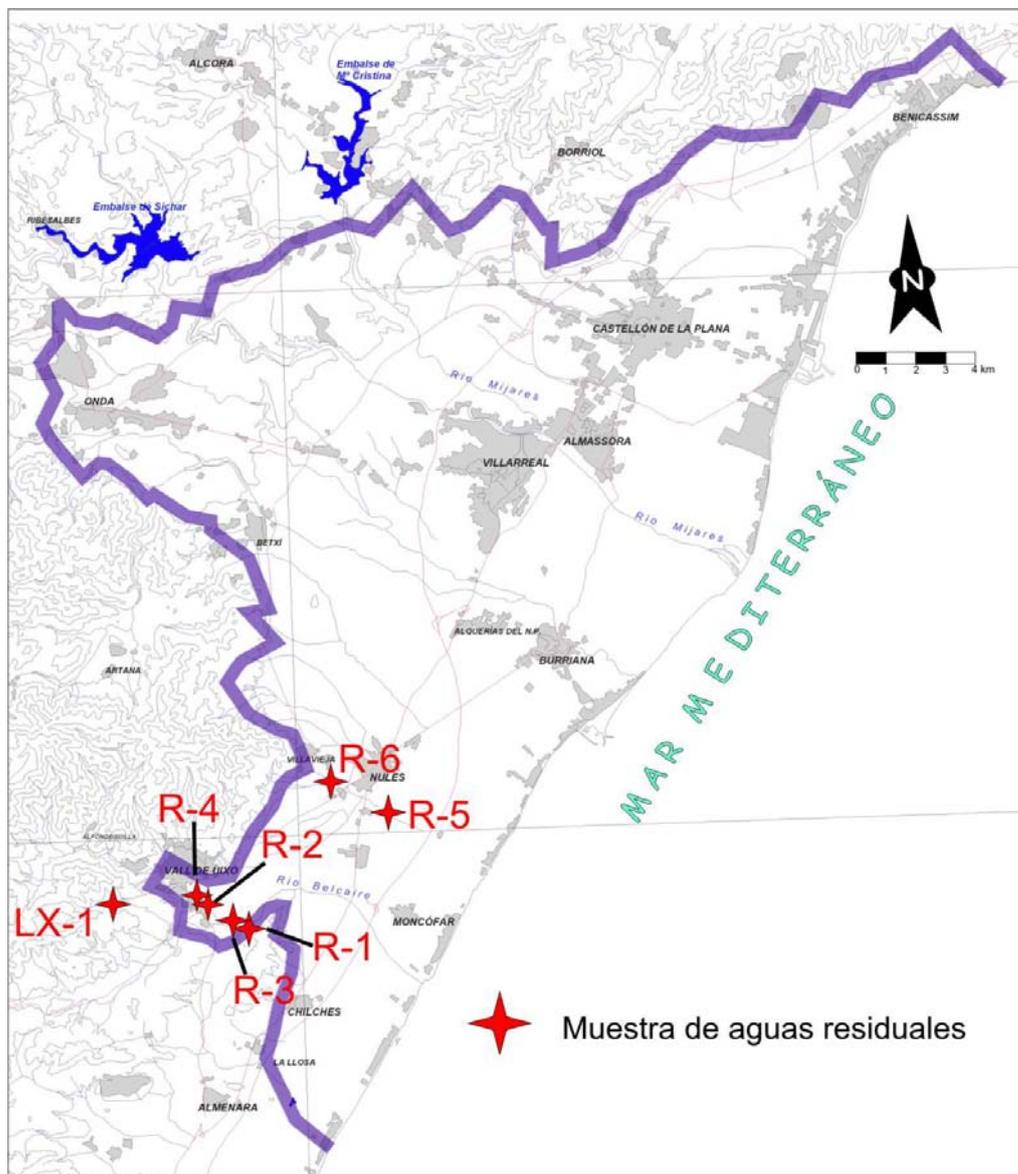


Figura 8.19. Situación de muestras de aguas residuales (R) y lixiviado del vertedero clausurado de Vall de Uxó (LX)

8.5. Interpretación conjunta de los resultados

El principal objetivo de la toma de muestras y el posterior tratamiento e interpretación de los datos analíticos es determinar el origen de los metales, como paso previo e imprescindible para poder hacer una caracterización/valoración del riesgo de contaminación por metales pesados.

Con los datos obtenidos se han tenido en cuenta una serie de premisas a la hora de interpretar los resultados:

- 1) La contaminación industrial suele ser polimetálica.
- 2) Los metales encontrados en las zonas circundantes a la plana de Castellón (acuíferos de borde) y alejados de focos potencialmente contaminantes, se atribuyen a un origen natural (p.ej. metales en suelos de la mina Maripi).
- 3) Los metales encontrados en agua de lluvia se atribuyen a contaminación atmosférica industrial.
- 4) Los metales encontrados en aguas residuales industriales se atribuyen a contaminación industrial, si no existe posibilidad de aporte natural. Así, si es posible la presencia de un metal en el agua de origen (previa a su uso en la actividad generadora de las aguas residuales), se ha mantenido la ambigüedad de un origen natural o antrópico.
- 5) Los metales encontrados en las aguas subterráneas se atribuyen a contaminación antrópica si se han detectado previamente asociados a vertidos sólidos o líquidos, se ha identificado la actividad generadora y no existe posibilidad de su presencia en el medio de forma natural.

Esta valoración cualitativa del origen de los metales encontrados en el medio se ha sintetizado en la tabla 8.14.

Tabla 8.14. Interpretación cualitativa del origen de los metales pesados detectados mediante distintos análisis en el medio

Tipo de muestra	METAL / ORIGEN													
	Hg		Ni		Cr		Pb		Zn		Cu		As	
	N	A	N	A	N	A	N	A	N	A	N	A	N	A
Lluvia				X						X				
Suelos	X	X			¿	X		X		X			X	X
Aguas. subt.	X	¿		X		X				X		X		
Aguas resid.						X				X				
Origen	Natural / Antrópico.		Natural / Antrópico.											

N: origen natural

A: origen antrópico

De acuerdo con esta hipótesis de interpretación, se detecta una contaminación polimetálica de origen industrial constituida por Ni, Cr, Zn, Cu y As, atribuida a los sectores: cerámico, curtidos y posiblemente galvanizados. En el caso del mercurio, su aparición en los sedimentos del río Belcaire en el punto de vertido de la depuradora de Mare Nostrum, en Vall de Uxó, hace pensar en un posible origen en la industria de los curtidos. De todos modos en preciso incidir en el hecho

de que no se ha podido identificar, de manera fehaciente, ninguna actividad industrial desarrollada en la Plana de Castellón, en la que se utilice el mercurio. Incluso en el caso de la actividad desarrollada por la empresa Cartonajes Europa, en la que se encontraron 10 µg/L de Hg en el depósito de colas (análisis del Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana) no se puede determinar si el mercurio procede de las propias colas industriales, o del agua utilizada en el proceso, ya que la empresa se ubica en una zona donde el agua subterránea presenta mercurio. De hecho no se han encontrado antecedentes del uso de mercurio en colas industriales. Por lo tanto se mantiene la ambigüedad del origen de este mercurio.

En el caso del resto de metales sí se ha identificado el uso de Zn, Ni, Pb, Cu asociado a la industria cerámica desarrollada en casi toda la Plana excepto en el sector norte (en el caso del Zn y el Ni existe incluso un aporte atmosférico como lo demuestra su presencia en las muestras de agua de lluvia); Cr y Zn asociados a la industria de los curtidos desarrollada en la zona de Vall de Uxó; Zn asociado a la industria del galvanizado, desarrollada en las zonas de Castellón de la Plana y Almassora; Zn asociado a la industria del caucho desarrollada en Castellón de la Plana, Almassora y Burriana. Además, todos los metales analizados se utilizan en la industria de las pinturas y los pigmentos desarrollada principalmente en las zonas de: Castellón de la Plana, Villarreal, Alcora, Almassora, Onda y a lo largo de la carretera de Castellón a Alcora.

Dentro de este esquema interpretativo se considera que existe una importante componente natural para el mercurio y el arsénico encontrados, basada en su aparición en muestras de suelos (Hg y As)

y aguas subterráneas (Hg) alejadas de posibles focos contaminantes (mina Maripi y aguas subterráneas en los acuíferos de borde).

Tabla 8.15. Procedencia de los metales identificados en las aguas subterráneas del acuífero de la Plana de Castellón atendiendo a los resultados analíticos y los datos bibliográficos. X origen muy probable. ¿ origen dudoso. En blanco: no existe constancia.

METAL	SECTOR INDUSTRIAL						GEOGÉNICO
	Cerámica	Curtido	Galvanizado	Caucho	Cartón	Pigmentos/ Pintura	
Hg		¿			¿	X	X
Ni	X					X	
Cr		X				X	
Pb	X	X				X	
Zn	X	X	X	X		X	
Cu	X	X				X	
As							X

En la tabla 8.15 se muestra un resumen donde se ha hecho una valoración sobre el origen de los distintos metales según sectores

industriales, en base a la información analítica obtenida en el presente trabajo y a datos bibliográficos.

Otro aspecto de interés que será utilizado en la evaluación del riesgo de contaminación por mercurio es el relacionado con la migración o movilización del mercurio a través del acuífero. No se ha encontrado ninguna relación significativa entre el mercurio y el resto de parámetros analizados en las aguas subterráneas. Existe cierta correlación positiva entre Hg y Cl⁻, ($R^2= 0,6$), aunque no definitiva. Lo que sí parece más evidente es el hecho de que los valores más elevados de Hg se encuentran asociados a concentraciones de cloruros por encima de los 600 mg/L. Esta circunstancia se produce en zonas con evidente intrusión marina provocada por bombeos intensivos. Este hecho se puede interpretar de dos maneras que da lugar a dos hipótesis de movilización del mercurio:

Hipótesis 1) El mercurio, ya sea de origen natural o procedente de vertidos en superficie, se moviliza desde la matriz del acuífero en forma de cloruro de mercurio por la interacción agua de mar/roca, proceso que fue definido en el apartado 7.3.7 ‘Efecto de ciertos factores en la retención/movilidad del mercurio’, de este informe. De acuerdo con los ensayos en *batch* realizados por MacLeod *et al.*, (1996), si se considera este proceso como el desencadenante de la desorción de Hg desde el sedimento del acuífero, la especie iónica más probable sería HgCl₃⁻, para las condiciones de pH y salinidad del acuífero de la Plana de Castellón. Barringer *et al.*, (2004) encontraron, en las muestras tomadas en un acuífero detrítico de la Plana de New Jersey, que concentraciones de Hg_f (mercurio filtrado) por encima de la concentración de fondo (>0,01 µg/L) coincidían con las muestras que

también presentaban Cl^- , NO_3^- así como otros constituyentes mayoritarios, por encima de la concentración de fondo, lo que se interpretó como debido a una disminución en la capacidad de retención del Hg por los materiales arcillosos del acuífero en presencia de Cl^- en las aguas subterráneas. A diferencia de este ejemplo, en el caso de la Plana de Castellón, los resultados en muestras filtradas y no filtradas son prácticamente iguales. Por su parte, Grassi y Netti (2000) consideran que la intrusión marina en acuíferos costeros de la provincia de Grosseto, en el sur de la Toscana, que provoca su salinización, también es el factor principal responsable de la movilización del Hg presente tanto en mineralizaciones como formando parte de los sedimentos aluviales. El aumento en el contenido de los Cl^- está relacionado con el incremento en la concentración de Hg, aunque esta relación es diferente en las diferentes áreas. En este caso, y a diferencia de los resultados obtenidos en la Plana de Castellón, sí se aprecia una correlación positiva evidente entre el ion Cl^- y el Hg (comparar las figuras 7.41 y 8.7).

Hipótesis 2) Existe una relación entre los bombeos intensivos y la presencia de Hg en las aguas subterráneas, pero no por la entrada de cloruros sino por el régimen de explotación. Esta segunda hipótesis se ve apoyada por los ensayos realizados en el pozo de la Unión Agrícola, en la zona de La Rambleta. Como se indicó en el apartado 8.2.3.a) '*Ensayos en el pozo de Unión Agrícola (zona de La Rambleta)*' los resultados obtenidos en muestras filtradas y sin filtrar parecen indicar que el Hg se encuentra asociado a fases coloidales. En tal caso la concentración de Hg puede tener relación con el régimen de explotación, ya que bombeos a mayor caudal pueden removilizar material más fino y más lejano que bombeos a menor caudal. Este hecho daría respuesta al grado medio de correlación entre los cloruros

y el mercurio, ya que dicho ion no sería el agente removilizador, sino simplemente un indicador de explotación intensiva.

A la hora cartografiar el riesgo no existe diferencia entre utilizar cualquiera de las dos hipótesis ya que la distribución espacial de las máximas concentraciones de Cl^- y los bombeos intensivos es la misma.

9. EVALUACIÓN DE LA VULNERABILIDAD INTRÍNSECA FRENTE A LA CONTAMINACIÓN EN LA PLANA DE CASTELLÓN

9.1. Introducción

El objetivo de esta actividad es determinar la vulnerabilidad intrínseca del acuífero de la Plana de Castellón frente a una hipotética contaminación genérica procedente de la superficie, como paso previo a la evaluación del riesgo. Se trata por lo tanto de una capa de información que se superpondrá a las de: geología, inventario de focos potencialmente contaminantes, e intrusión marina.

Para ello se han aplicado dos de los métodos paramétricos más utilizados (DRASTIC y GOD). El resultado es una serie de mapas temáticos que representan la distribución espacial de diferentes parámetros con influencia en las propiedades intrínsecas del acuífero, a tener en cuenta para la evaluación de la vulnerabilidad y un mapa de vulnerabilidad intrínseca, del acuífero de la Plana de Castellón, obtenido tras superponer las distintas capas generadas, a las que se aplica un factor de ponderación. Se ha hecho asimismo un contraste de las dos metodologías aplicadas.

Aunque el objetivo concreto dentro de este proyecto ya ha quedado definido, en general, y siempre teniendo en cuenta objetivos específicos, mediante una correcta interpretación de los resultados, el mapa de vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación para la Plana de Castellón puede servir de base para posteriores trabajos centrados en un tipo de contaminación concreta (vulnerabilidad

específica) y como instrumento para múltiples fines: uso de recursos de agua, ordenación del territorio, diseño de redes de control, impacto ambiental.

9.2. Concepto de Vulnerabilidad

Existen diversas maneras de definir vulnerabilidad, según distintos autores, pero básicamente podríamos referirnos a la facilidad de un acuífero para ser contaminado. Vrba y Zaporotec, (1994) la definen como “una propiedad intrínseca del acuífero que refleja la sensibilidad a la alteración de la calidad del agua subterránea originada por el impacto producido por las actividades humanas o naturales”, pero antes Foster *et al.*, (1987) habían afirmado que “representa su sensibilidad para ser adversamente afectado por una carga contaminante impuesta”. En esta línea, Custodio, (1995) se refiere a la vulnerabilidad a la polución como “la incapacidad del sistema para absorber las alteraciones tanto naturales como artificiales”. En Carbonell *et al.*, (1993) se adopta como definición “la tendencia de los contaminantes a localizarse en el sistema de agua subterránea, después de ser introducidos en algún lugar por encima del acuífero más somero”.

En definitiva, se trata de una propiedad del acuífero cualitativa, relativa, no medible y adimensional.

Consecuentemente, la vulnerabilidad está ligada a las propiedades del medio geológico que las contiene, que ofrece un cierto grado de protección frente a la contaminación de las aguas subterráneas, debido a sus características hidráulicas intrínsecas

atenuantes de la carga contaminante original. De este modo, se pueden distinguir dos tipos de vulnerabilidad:

- **V. Intrínseca:** se refiere únicamente al medio, sin tener en cuenta la naturaleza del contaminante. Se considera por lo tanto un contaminante universal, lo cual puede ser real en el caso de sustancias conservativas no sujetas a importantes transformaciones a lo largo de la zona no saturada del acuífero. Este sería el caso del ion Cl⁻.
- **V. Específica:** otorga trascendencia al tipo de contaminante y al comportamiento del medio. Se tienen en cuenta los procesos físico-químicos atenuantes específicos para cada contaminante: capacidad de adsorción, absorción, intercambio iónico, procesos redox, formación de complejos, etc., que actúan reteniendo y/o transformando los contaminantes sobre todo en la zona no saturada. En el caso concreto de los metales pesados, como se expuso en el capítulo 7 de este informe, dichos procesos tienen una importancia trascendental.

Vulnerabilidad Intrínseca	Vulnerabilidad Específica o Integridad
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Las características hidrogeológicas condicionan la <u>accesibilidad</u> del medio a la penetración de los contaminantes. ▪ Considera la <u>capacidad de atenuación</u> como resultado de la retención físico-química o de la reacción de los contaminantes con el terreno. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aparece la influencia de factores externos como los relativos a la carga contaminante, como procedimiento y lugar de penetración, movilidad y persistencia del contaminante.

La **vulnerabilidad intrínseca** es a la que se refiere el presente trabajo. Su principal desventaja es que supone un planteamiento universal (puesto que considera cualquier tipo de contaminación). La

exactitud de su determinación depende de la cantidad y calidad de información disponible. En consecuencia, en la medida de lo posible se hace necesario un buen contraste de la fiabilidad y representatividad de los datos. Por ello, en este estudio, cuando se ha contado con escasa información y ante la duda de su fiabilidad, siempre se ha optado por datos que derivasen en la situación más desfavorable, para mayor seguridad.

En general, una cartografía de vulnerabilidad, necesita una variedad amplísima de datos, los cuales se pueden agrupar de la siguiente manera:

- Topografía: pendientes, densidad de la red hidrográfica.
- Cobertura vegetal: áreas de recarga/descarga, usos del suelo, alineaciones estructurales,...
- Climatología: series largas de precipitación, temperatura media, humedad, radiación solar, etc...
- Suelos: potencia, estructura, textura, mineralogía,...
- Hidrología: Aportación fluvial, relación río /acuífero,...
- Hidrogeología: zona no saturada (Profundidad del agua, espesor, litoestratigrafía, permeabilidad efectiva vertical, recarga neta,...) y zona saturada (litoestratigrafía, geometría, estructura geológica, tipo de permeabilidad, tipo de acuífero,...)
- Uso del agua: zonas de extracción, distribución,...
- Química: hidroquímica, elementos contaminantes, tiempo de residencia, contenido en isótopos,...

- Impacto humano en el medio ambiente: extensión de áreas urbanas, tipo de industrias, focos potenciales de contaminación...

Se trata por lo tanto de una gran cantidad de información, y en muchos casos de difícil obtención.

9.3. Metodología

La cartografía de vulnerabilidad cuantifica y representa gráficamente la valoración de la vulnerabilidad de un modo útil y adecuado para su utilización en la gestión, planificación y protección del recurso hídrico. Su objetivo principal es la caracterización del área en clases o categorías de forma más o menos objetiva.

Existen diversos métodos para evaluar la vulnerabilidad de un acuífero frente a la contaminación: numéricos, paramétricos, analíticos, etc. Para representación cartográfica los más apropiados son los paramétricos, aplicando el sistema de superposición ponderada de capas, ya que permite la representación de amplias extensiones de terreno.

El principal problema de los métodos paramétricos es la extrapolación de una serie de parámetros puntuales y en muchos casos de difícil obtención, por lo que se precisan medios con un alto grado de homogeneidad e isotropía.

Los más habituales métodos paramétricos para la evaluación de la vulnerabilidad son DRASTIC, GOD, SINTACS, EPIK, Ekv y $\Delta HT'$. Sus propios nombres son acrónimos y hacen referencia a los diferentes parámetros que cada uno de ellos considera. Cada una de estas

metodologías será adecuada a un tipo de acuífero diferente, a la disponibilidad de datos y al tipo de contaminación existente.

Se han escrito numerosos estudios comparativos de las distintas técnicas, con los que se han comprobado las notables diferencias que hay entre ellos, lo cual indica que para la obtención de un buen mapa de vulnerabilidad, que sea representativo, la elección del método es fundamental. Para el caso de la Plana de Castellón se ha decidido aplicar los métodos DRASTIC y GOD, apropiados para acuíferos detríticos libres. Sin embargo no hay que olvidar que ambos necesitan un aporte importante de información, sobre todo DRASTIC. Sin embargo se considera que en el caso del acuífero de la Plana de Castellón existe un grado de conocimiento suficiente. Este método ha sido elegido porque hay un grado de conocimiento del acuífero suficiente y por ser además uno de los métodos más difundidos.

9.4. Índice DRASTIC

Este método fue definido por Aller *et al.*, (1987) siendo patrocinado por la *U.S Environmental Protection Agency* (EPA, - Agencia de Protección Ambiental de los EEUU-). Para comprender mejor el fundamento de DRASTIC (figura 9.1), es necesario hacer una descripción inicial de sus características generales, comprender el significado de los parámetros influyentes y hacer algunas observaciones sobre sus aspectos negativos:

- Es un método paramétrico para evaluar la vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación de las aguas subterráneas, en terrenos con gran variedad de elementos a valorar, que busca en definitiva sistematizar la determinación

del potencial de los contaminantes de alcanzar la zona saturada.

- Consecuentemente, se trata de un mecanismo de ponderación y ordenación, que asume la aplicación en la superficie de carga contaminante móvil en el agua. La evaluación se realiza para el acuífero más superficial de los puedan existir superpuestos.
- Con DRASTIC se cubren los aspectos más importantes que influyen tanto en la **accesibilidad al acuífero de los contaminantes** como en los **fenómenos de atenuación**.

Incluye siete parámetros fundamentales, a los que asigna valores, y un ponderador:

D	(D ept θ to water): Profundidad del nivel freático
R	(net R echarge): Tasa de recarga
A	(A quifer media): Tipo de acuífero
S	(S oil media): Tipo de suelo
T	(T opography): pendientes máximas del terreno
I	(I mpact of the vadose zone): Naturaleza de la zona no saturada
C	(hydraulic C onductivity of the aquifer): Conductividad hidráulica

La influencia de cada parámetro en la vulnerabilidad es lo que determina el ponderador que se aplica a la hora de ajustar su importancia dentro del conjunto:

D: Influye en el espesor de la zona no saturada, en el tiempo de tránsito y en el poder de oxidación atmosférica. Cuando disminuye la profundidad del nivel freático también disminuye el espesor de zona no saturada, donde se producen la mayor parte de los procesos de autodepuración del acuífero, por lo que influye de manera inversamente proporcional al índice de vulnerabilidad (al aumentar D disminuye el índice de vulnerabilidad).

R: influye en la cantidad de agua disponible para el transporte del contaminante y en la cantidad de agua disponible para la dispersión y dilución. Si la recarga es baja, la llegada a la zona saturada se ve dificultada por lo que influye disminuyendo relativamente el índice de vulnerabilidad. Sin embargo hay que tener en cuenta que con bajas tasas de recarga predomina el transporte sobre la dilución/dispersión. Si la tasa de recarga es elevada, la carga contaminante llega con más facilidad a la zona saturada, aumentando el índice de la vulnerabilidad. Sin embargo si la tasa de recarga es demasiado alta, predominan los procesos de dilución sobre el transporte, por lo que la carga contaminante llega menos concentrada. Estos aspectos no son tenidos en cuenta por DRASTIC de manera que el índice de vulnerabilidad se ve influenciado de manera proporcionalmente directa a la tasa de recarga.

A: influye en el movimiento del agua y del contaminante; en el tiempo disponible para los procesos atenuantes; y en el área superficial que puede estar en contacto con el contaminante. A mayor tamaño de grano y mayor grado de fracturación, mayor permeabilidad y

vulnerabilidad. Lo que tiene en cuenta DRASTIC es la litología y la textura de la formación que constituye el acuífero.

S: influye en la cantidad de agua infiltrada y en el movimiento vertical del contaminante en la zona no saturada. La vulnerabilidad es mayor cuando la textura del suelo facilita el tránsito del contaminante y el agua de recarga. Lo que tiene en cuenta DRASTIC es la litología del suelo, entendiendo por suelo la parte más superficial de la zona no saturada. El concepto es similar al del parámetro A, pero aplicado a la zona no saturada.

T: influye en el arrastre del contaminante por la escorrentía superficial o infiltración. La vulnerabilidad será más alta cuanto menor sea la pendiente, ya que la circulación superficial es menor y más lenta, por lo que queda favorecida la recarga y por lo tanto el arrastre de contaminantes hasta la zona saturada del acuífero.

I: influye en los procesos de atenuación, en el transporte del contaminante y tiempo de permanencia a lo largo de la zona no saturada o zona vadosa. También influye en el desarrollo del suelo. Lo que más influye de manera inversa a la vulnerabilidad es la arcillosidad de la zona no saturada.

C: influye en la velocidad del agua y del contaminante y en la renovación del agua del acuífero. A mayor permeabilidad, mayor vulnerabilidad.

Entre los principales inconvenientes en el uso de los parámetros DRASTIC se destacan los siguientes:

- Existe cierta reiteración en algunos de los parámetros, como por ejemplo la litología.

- Alto grado de incertidumbre a la hora de extrapolar datos puntuales a grandes superficies de acuífero.
- La ponderación de los parámetros está sujeta a la subjetividad de cada usuario.

DRASTIC permite encontrar un valor numérico para cada punto de un dominio discretizado en celdas, mediante la siguiente ecuación:

$$DRDW + RRRW + ARAW + SRSW + TRTW + IRW + CRCW = \text{Índice de vulnerabilidad}$$

donde los subíndices R y W son el valor (rating) y el peso de ponderación (weight) respectivamente.

En esta expresión general de DRASTIC, los ponderadores han sido fijados por consenso entre un grupo de expertos, con lo que se pretende homogeneizar para poder comparar resultados de un mapa a otro. Sin embargo cada acuífero tiene una circunstancia concreta y diferente a otros muchos, por lo que un parámetro puede tener más peso en unos acuíferos que en otros. Por ejemplo, en la Plana de Castellón, con unas pendientes muy bajas, el parámetro T tiene posiblemente más peso que el asignado. Sin embargo, el modificar los ponderadores impide la comparación de distintos trabajos. Los valores consensuados son los siguientes:

$$\text{Índice DRASTIC} = 5D + 4R + 3A + 2S + 1T + 5I + 3C$$

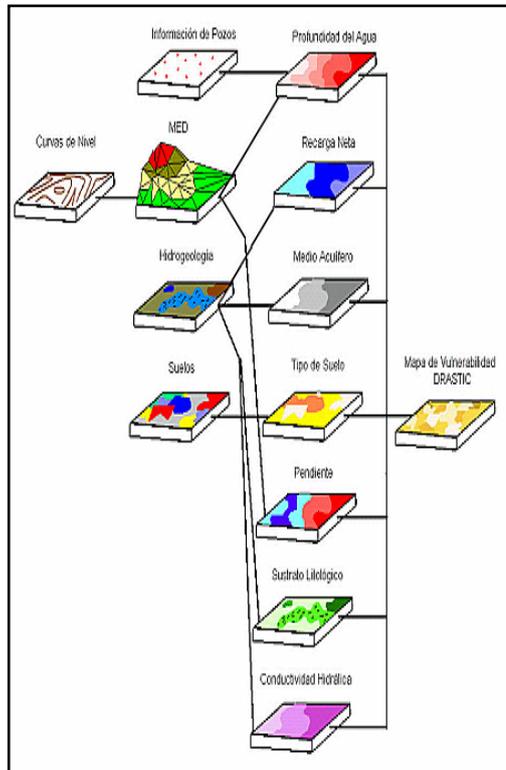


Figura 9.1. Esquema de superposición de capas del método DRASTIC

La valoración de los parámetros, según un rango y su posterior superposición mediante la elaboración de mapas temáticos, permite acotar los intervalos de vulnerabilidad a la contaminación y delimitar las áreas de mayor riesgo frente a un contaminante potencial.

9.5. Resultados de la aplicación del Método DRASTIC. Análisis de variables.

En primer lugar se realizó una discretización del dominio de trabajo, (figura 9.2) para obtener las celdas a las que se les va a asignar un valor por cada parámetro dentro de un rango determinado para así posibilitar la aplicación de DRASTIC. En este caso ha sido una

mallas regular de 500m x 500m. Se ha obtenido un dominio rectangular con 74 filas y 66 columnas que representa un total de 4485 celdas, de las que 1833 configuran el área de la Plana de Castellón.

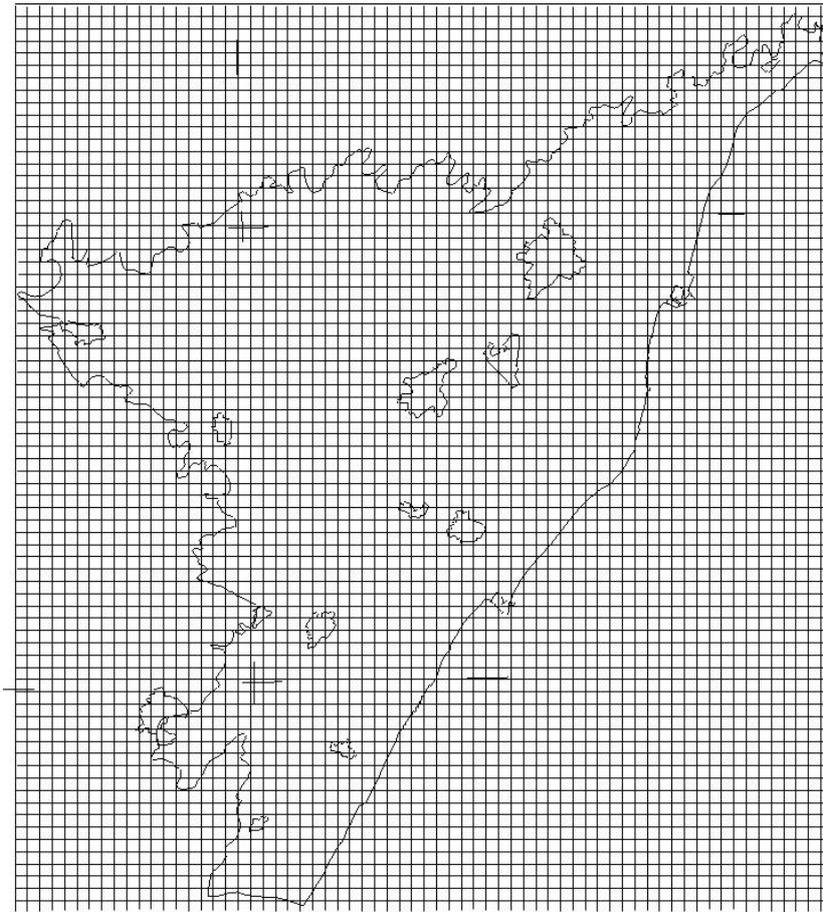


Figura 9.2. Discretización del dominio de trabajo en la Plana de Castellón. Malla de 500x500 m.

➤ **D - Profundidad del nivel freático**

Esta es una característica importante, ya que determina la profundidad de terreno que debe atravesar el contaminante antes de alcanzar el nivel piezométrico.

Se ha obtenido mediante la superposición manual del mapa topográfico de la zona a escala 1:50000 y el mapa piezométrico del Informe de Recuperación de Acuíferos de abril del año 1997 realizado por el IGME en la Comunidad Valenciana. El valor de cada celda se ha calculado con la media del punto de profundidad más alto y el punto más bajo representado en cada una de ellas.

Valoración de D	
RANGO (m)	VALOR
< 1.52	10
1.52-4.57	9
4.57-9.14	7
9.14-15.24	5
15.24-22.66	3
22.66-30.48	2
> 30.48	1

Con los resultados obtenidos en cada celda se elaboró el mapa del parámetro D -o profundidad del nivel freático-, que se muestra en la figura 9.3.

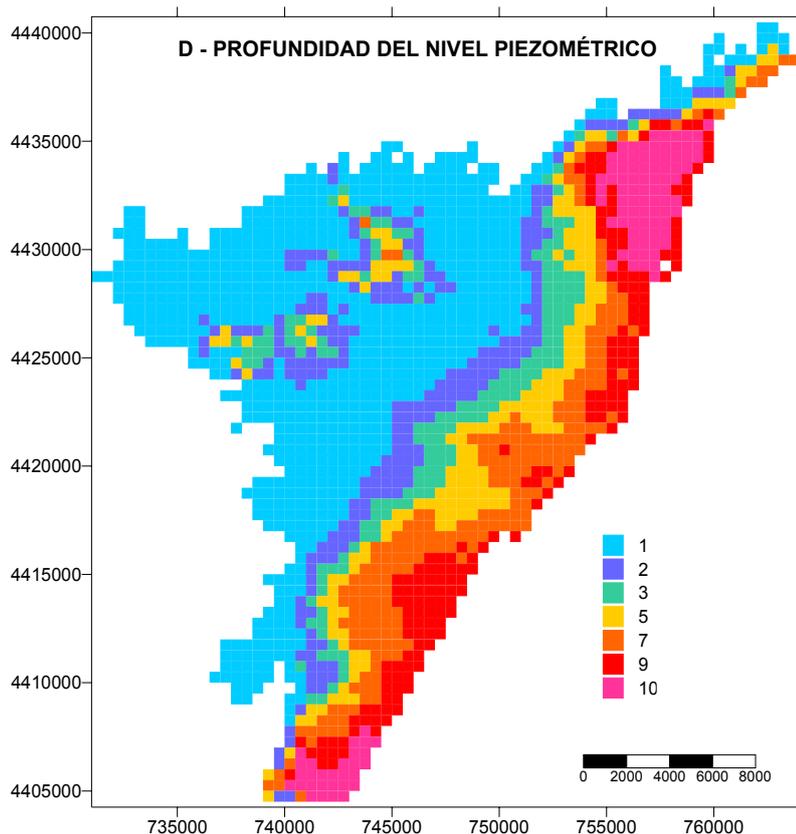


Figura 9.3. Mapa del parámetro D , dependiente de la profundidad del nivel freático. A menor profundidad del nivel D adquiere un valor mayor. Los valores próximos a 10 se obtienen en las marjalerías de Benicasim v Almenara. al norte v sur respectivamente.

A la vista de la figura 9.3, se puede apreciar que las zonas de menor profundidad se encuentran, lógicamente, cerca de la línea de costa y que sigue una distribución hacia el interior de forma paralela a ésta. Particularmente, destacan dos zonas con valores de D máximos, al norte, en el término municipal de Benicasim y al sur, en las

marjalerías de Almenara, que reflejan unas condiciones de piezometría muy alta en zonas donde el relieve es bajo. También son características las zonas de las desembocaduras de los ríos Seco y Mijares así como la playa de Nules (con morfología concéntrica hacia el interior), en las que D alcanza valores de 9. La explicación de los dos núcleos situados al noroeste, donde la profundidad disminuye, podría deberse a razones tectónicas. De hecho coincide de manera aproximada con el horts de Bechí, (figura 4.4). La piezometría en esas zonas se mantiene constante, lo que puede indicar que la causa viene derivada de las diferencias en el relieve del basamento.

➤ **R - Recarga**

La recarga neta representa la cantidad de agua que penetra a través del terreno y alcanza la zona saturada. La recarga que recibe el acuífero es un valor que puede estimarse a partir de los datos evapotranspiración potencial, precipitación y de las características del suelo (reserva útil del suelo), así como de la vegetación que soporta, aplicando métodos de cálculo convencionales.

Es una de las variables más difíciles de determinar. Sin embargo en este estudio se dispone de información adecuada proveniente de estaciones meteorológicas repartidas a largo de la Plana de Castellón de modo que se han podido realizar **balances hídricos**, mediante el método de **Thornthwaite**, en cada una de las estaciones. Posteriormente se procedió a la extrapolación regional como valor promedio del porcentaje de lluvia que recarga el acuífero. Por otro lado, también se contó con datos experimentales de medidas de recarga mediante **lisímetros** (Tuñón, *et al.*, 1999). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9.1.

Tabla 9.1. Valores de recarga establecidos mediante dos metodologías: balance hídrico del suelo y ensayo en lisímetro (Tuñón et al., 1999)

Lisímetros	Balance
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Periodo de observación experimental de 15 meses ➤ Periodo anormalmente seco (319mm de media durante 1998) ➤ Se concluyó que el valor de la recarga era <10% precipitaciones (valor anteriormente asumido era aprox. el 20% precipitaciones) ➤ Retorno de riegos resultó despreciable para su determinación (antes se consideraba un 25%) 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Por el método de Thornthwaite ➤ Año 1998 y año 1999 (secos) ➤ Se realizó un balance hídrico por cada estación situada en el área del acuífero. ➤ Valores calculados de recarga entorno al 3% -10% de las precipitaciones.

El valor experimental de Tuñón *et al.*, (1999), es menor del 10% de la lluvia. Mediante los cálculos de balance hídrico se obtiene entre el 3 % y el 10% de la lluvia. Por lo tanto los dos métodos dieron resultados semejantes, aunque para realizar los cálculos para obtener el parámetro R, se consideró la situación más desfavorable (máximo valor del intervalo obtenido) con el fin de no subestimar la influencia de este factor en la vulnerabilidad. Por ello se concretó el valor de la recarga R como el 10% de las precipitaciones. Este valor se aplica al año 97, del que se disponen datos de piezometría, empleados anteriormente en el cálculo del parámetro D. Corresponde a un año normal de precipitaciones (450 mm), por lo que, si existe una posible

infravaloración de recarga, queda compensada con altos niveles piezométricos, y a su vez un menor espesor de la zona no saturada.

En la tabla 9.2. se presentan los datos de precipitación anual de cada estación meteorológica en la Plana de Castellón. A partir de estos datos se deriva el valor de la recarga en dichas estaciones, que corresponde al 10% precipitaciones.

Tabla 9.2. Valores de precipitación anual en la estación de la Plana de Castellón

	P anual total	Recarga
Vall d'Uixó	408	40,8
Moncófar C.P.Cervantes	590	59
Villavieja-Bell Sojorn	446,6	44,66
Nules pueblo	499	49,9
Pantano de Onda	583,6	58,36
Onda 'C.Agraria Local'	569,5	56,95
Betxí	354,5	35,45
Burriana 'Sindicato de Riegos'	479,2	47,92
Alquerías Niño Perdido depurad	495,5	49,55
Villarreal	472,5	47,25
Embalse de Sichar	595	59,5
Pantano María Cristina	463,5	46,35
Almassora	430,3	43,03
Castellón Almassora	397,3	39,73
Castellón C H Júcar	357,3	35,73
Borriol 'Granja'	460,7	46,07

Los valores oscilaron entre un mínimo de 35,45 mm en la estación de **Betxí** y un máximo de 59 mm en la estación de **Moncófar C.P.Cervantes**. Por tanto, los valores de DRASTIC en estos rangos de precipitación correspondieron a 1 y 3.

Valoración de R	
RANGO (mm)	VALOR
0-51	1
51-102	3
>254	9

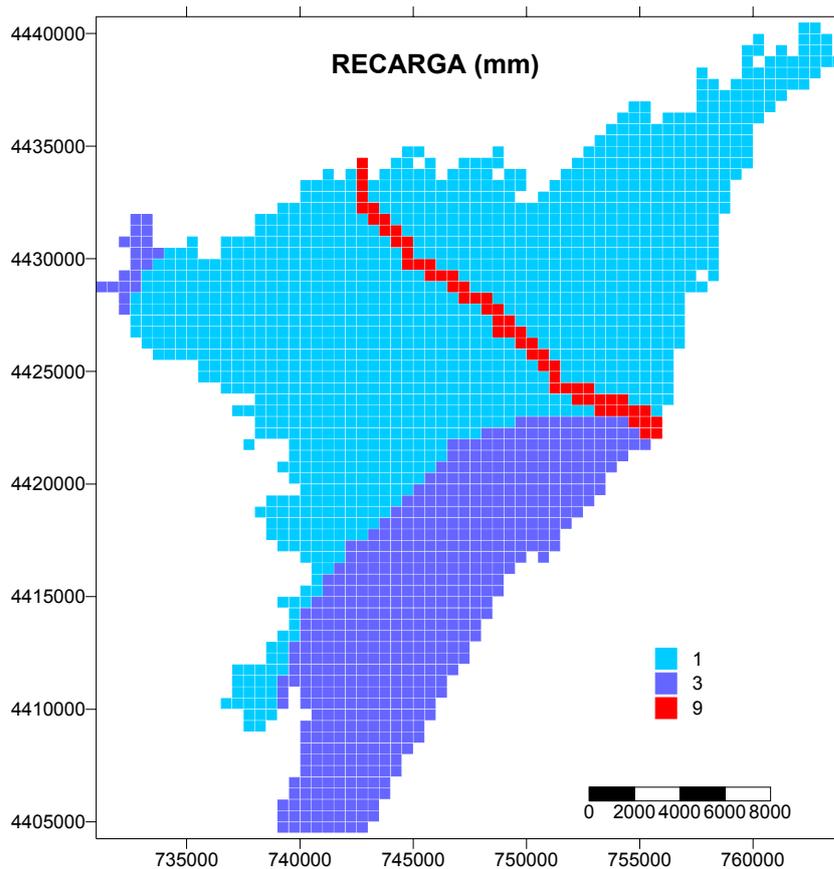


Figura 9.4. Cartografía del parámetro R (DRASTIC)

Los límites de las zonas que representan los valores de R entre 1 y 3 (tabla 9.4), se obtuvieron estadísticamente a partir de las estaciones, mediante un método de krigeado.

La zona donde se encuentra el valor más alto, representa una recarga de 2.526 mm y corresponde a una **recarga indirecta** a través del cauce del río Mijares (infiltración estimada en 36 hm³/año), que en el caso de la Plana de Castellón es el único río que tiene un caudal permanente. El mapa obtenido se presenta en la figura 9.4.

➤ **A – Litología del acuífero**

La litología del acuífero determina la trayectoria y la profundidad recorrida por el contaminante dentro de la zona saturada. En el área de la Plana de Castellón nos encontramos ante un acuífero superficial detrítico multicapa formado en su mayoría por niveles y lentejones de conglomerados, arenas y gravas, intercalados y englobados en limos y arcillas. Y en algunas zonas al oeste de la cuenca cuaternaria, afloran formaciones subyacentes correspondientes a las calizas mesozoicas.

La definición de este parámetro se llevó a cabo por medio de la geología, mediante la observación en la cartografía geológica a escala 1:50.000 del mapa geológico de España (MAGNA), sondeos representativos con columnas disponibles, y reconocimientos de campo. Se obtuvo una categorización de la litología y con ella se elaboró el mapa del parámetro A. Esto se muestra en la figura 9.5.

Valoración de A	
DESCRIPCIÓN	VALOR
Calizas masivas	7
Arenas, gravas y conglomerados	8
Calizas Karstificadas	10

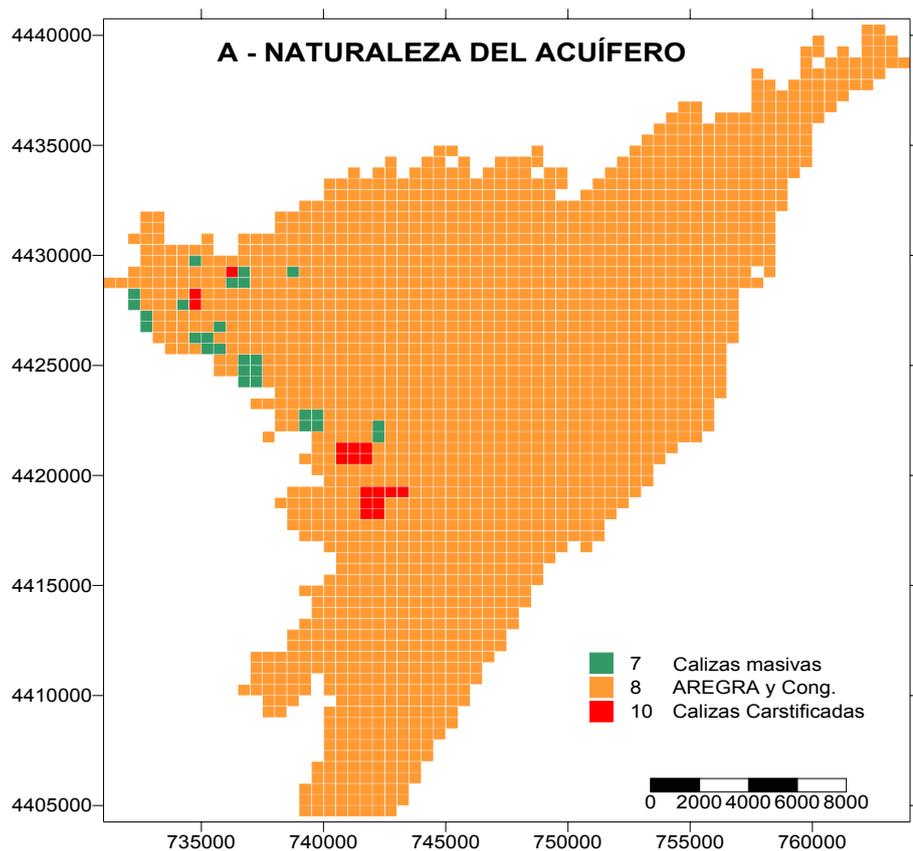


Figura 9.5. Cartografía del parámetro A (DRASTIC)

A escala de cuenca el relleno se puede considerar homogéneo, es decir consiste básicamente en una formación limo-arcillosa con intercalaciones arenosas y de gravas en cuerpos de geometría lenticular y tabular. Esta disposición de los materiales le confiere sin embargo un alto grado de heterogeneidad a escala de detalle.

➤ **S – Tipo de suelo**

Dependiendo del tipo de suelo encontrado, la probabilidad de infiltración en el acuífero del contaminante varía, por ello este factor influye a su vez en la recarga. La presencia de materiales de grano fino, como limos y arcillas, puede hacer disminuir la permeabilidad relativa del suelo y actuar restringiendo la migración del contaminante hacia capas más profundas. Además donde haya un suelo bien desarrollado, los procesos atenuantes serán más significativos. Para la determinación de este parámetro se suele usar cartografía de suelos con objetivos edafológicos y agronómicos. En el caso del acuífero de la Plana de Castellón, no hay disponibilidad de una cartografía específica de suelos, que exprese su textura y su contenido en arcilla y materia orgánica. Las clases de DRASTIC para este parámetro están basadas en la textura litológica y su aproximación se hizo mediante la cartografía geológica MAGNA, así como columnas de sondeos representativos y reconocimiento de campo, al igual que para el parámetro A.

Con la categorización de este parámetro, se obtuvo el mapa presentado en la figura 9.6.

Valoración de S	
DESCRIPCIÓN	VALOR
Delgado o ausente	10
Grava	9
Arena	8
Marga limosa	4
Arcilla no expansiva y desagregada	1

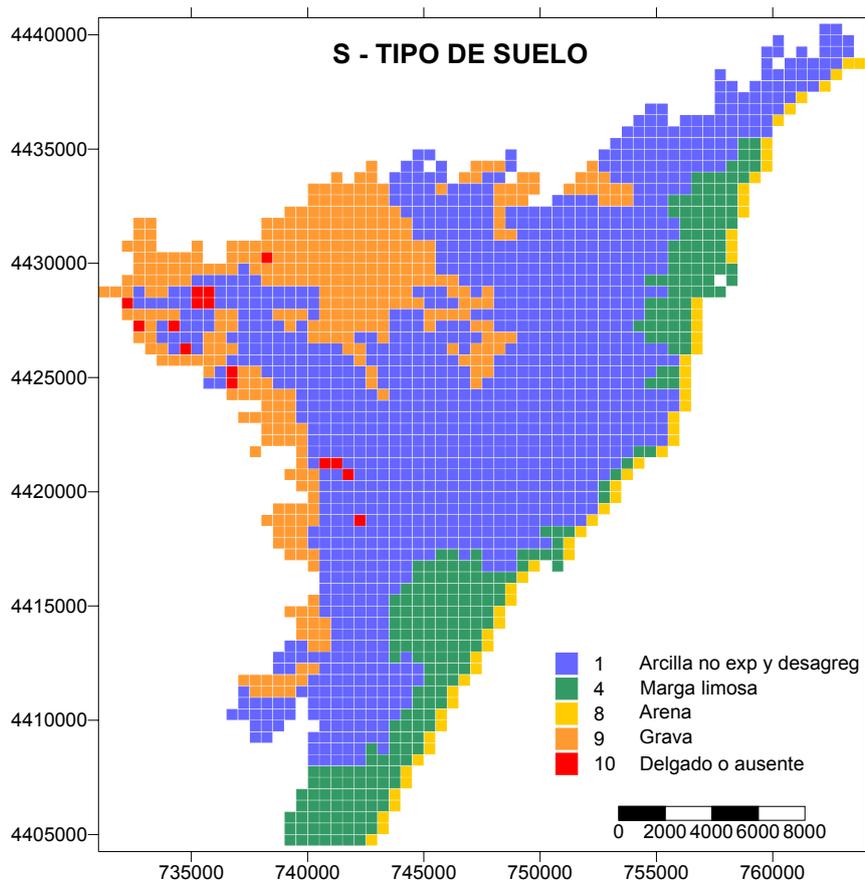


Figura 9.6. Cartografía del parámetro S (DRASTIC)

➤ T – Topografía

La topografía, considerada como la pendiente y la variación de la pendiente sobre la superficie del terreno, permite que un contaminante se infiltre en un lugar dado o que migre por escorrentía. Sin embargo su peso es relativamente pequeño dentro de DRASTIC. Este dato es deducible de la cartografía topográfica, por lo que en el caso de la Plana de Castellón se ha realizado un mapa de pendientes máximas a partir del mapa topográfico del Servicio Geográfico del Ejército, serie L, a escala 1:50.000. Se han definido cinco intervalos de pendientes de referencia para su categorización acorde con DRASTIC (0-2%, 2-6%, 6-12%, 12-18%, >18%). Entre dos curvas de nivel adyacentes hay diferencia en altura de 20 m. Aplicando $\Delta h/\Delta d$ obtenemos el porcentaje de pendiente. Al transformarlo a escala del mapa, se obtiene, por ejemplo, que una pendiente máxima de 2% resulta del cociente 20 m / 1000 m; por tanto, 1000 m de distancia entre dos curvas de nivel a una escala de 1:50.000 equivalen a 20 mm. Consiguientemente, se obtienen los porcentajes y distancias siguientes:

< 2%	> 20 mm
2- 6%	6.66- 20mm
6- 12%	3.33- 6.66mm
12- 18%	2.22- 3.33mm
> 18%	< 2 mm

Valoración de T	
RANGO (%)	VALOR
< 2%	10
2- 6%	9
6- 12%	5
12- 18%	3
> 18%	1

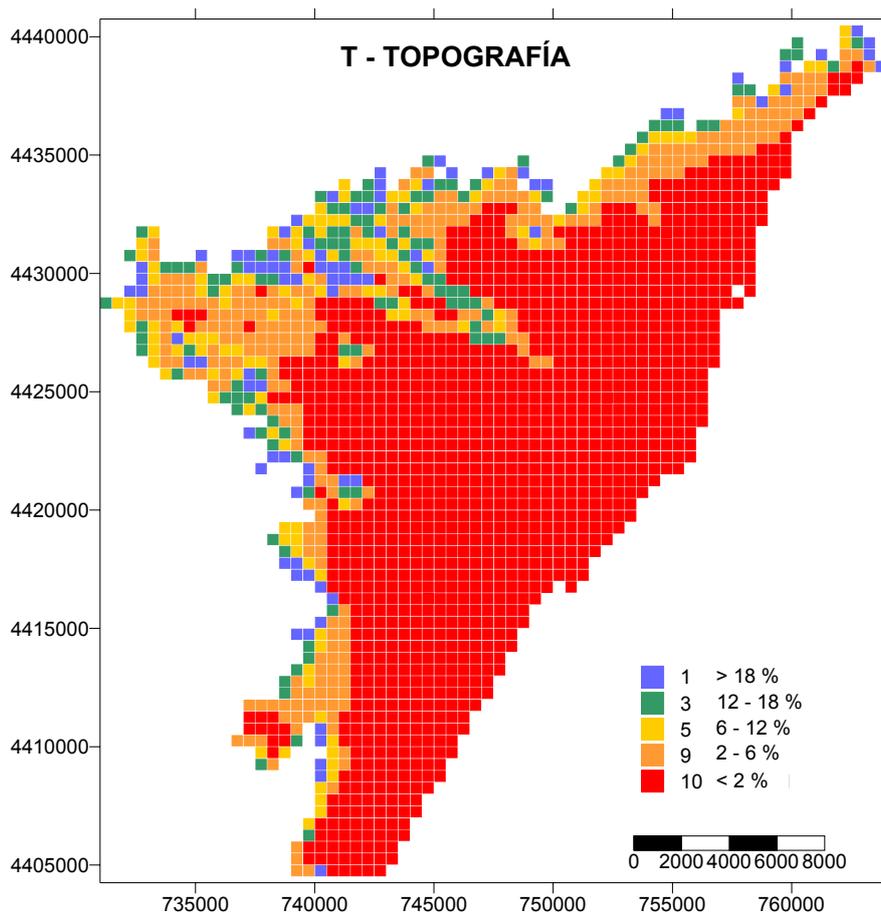


Figura 9.7. Cartografía del parámetro T (DRASTIC) topografía. Hace referencia a la pendiente del terreno.

De esta manera, se puede categorizar el área de la Plana, según su pendiente y como se demuestra en la figura 9.7, la zona hace honor a su nombre, porque la mayoría del territorio presenta una pendiente menor del dos por ciento.

➤ **I – Impacto en la zona no saturada**

La zona no saturada se refiere a la zona que se encuentra sobre la línea del nivel piezométrico y que está intermitentemente saturada. Este parámetro es de relativa importancia, y de obtención difícil. Dado que en DRASTIC se trata del acuífero superficial, y considerando las características del tipo de deposición en la Plana de Castellón, se observa que la zona no saturada está constituida básicamente por los mismos materiales que se encuentran por debajo, en la zona saturada.

Valoración de I	
DESCRIPCIÓN	VALOR
Arcilla, limo	2
Calizas	4
Alternancia: calizas, areniscas y arcillas	6
Arenas y gravas con contenido en arcilla	7

La aproximación se ha realizado igualmente mediante la cartografía del mapa geológico de España a escala 1:50.000 (MAGNA), las columnas de sondeos y reconocimiento de campo:

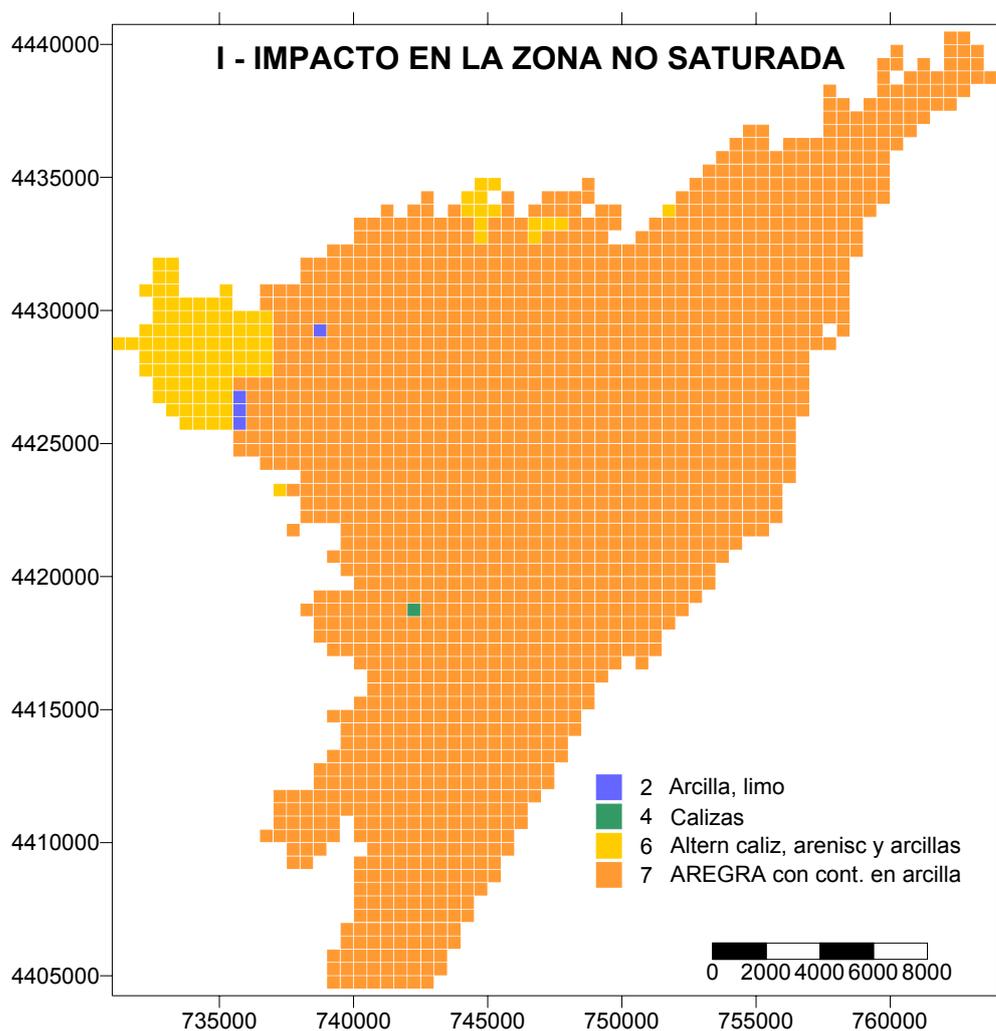


Figura 9.8. Cartografía del parámetro I (DRASTIC)

➤ C – Conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica de una formación se define como una propiedad intrínseca de los materiales del acuífero para permitir el paso del agua a su través, que es lo que va a determinar la velocidad a la que fluya el agua subterránea bajo un gradiente hidráulico dado y está controlada por la cantidad y el grado de interconexión entre los poros dentro del acuífero. Es otro de los parámetros que presenta mayores dificultades a la hora de disponer de datos fiables. En el caso de la Plana de Castellón, ha sido obtenida a través de varias referencias bibliográficas, de las que se deduce que, en general, existen zonas de diversa permeabilidad, que van desde 30 m/d hasta 120 m/d, pero lo más habitual es que se encuentre entre **50 m/d y 100 m/d**.

Según el trabajo de Rubio, *et al.*, (2003) sobre los resultados obtenidos en una campaña de toma de datos del IGME, de noviembre 2001, con sondeos de resonancia magnética en la zona de Burriana, dentro del acuífero de la Plana de Castellón, se obtuvieron valores medios de conductividad hidráulica de 7×10^{-4} m/s (**60.48 m/d**). Este valor es el que se ha tomado como media para todo el territorio de la Plana, ya que se considera representativo dentro del intervalo señalado anteriormente y por las condiciones de homogeneidad en los materiales. Además, la valoración de 8 para C, siendo un valor alto, sobreestima, en cualquier caso, la vulnerabilidad que pudiera hallarse en zonas concretas con un valor de conductividad algo menor, lo cual asegura la permanencia en el lado de la seguridad. Por lo tanto en la cartografía obtenida no se han distinguido clases (figura 9.9).

Valoración de C	
RANGO (m/d)	VALOR
40.7 – 81.5	8

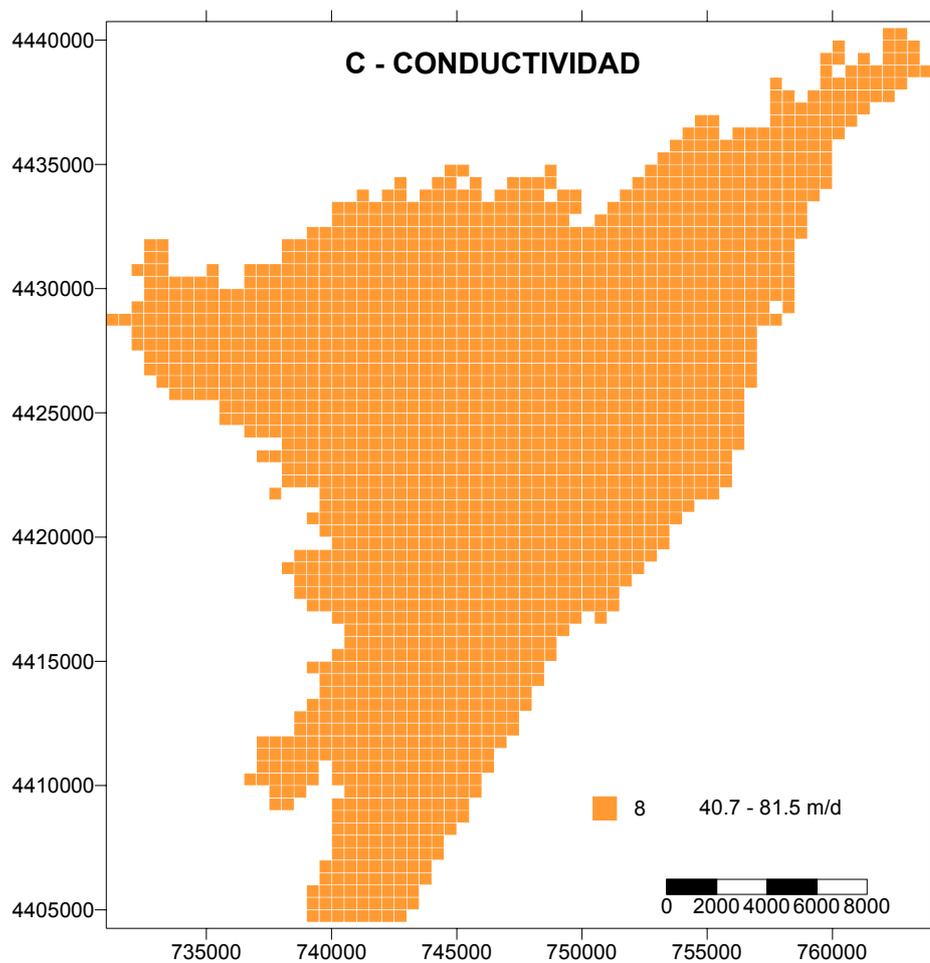


Figura 9.9. Cartografía del parámetro C (DRASTIC).

9.6. Mapa de Vulnerabilidad

Hasta ahora se ha mostrado la valoración de cada parámetro, al que se le ha asignado un número comprendido entre 1 y 10, según influye cada parámetro a minimizar o incrementar la vulnerabilidad del acuífero frente a la contaminación, respectivamente. El índice DRASTIC será el resultado de sumar los productos de los diferentes parámetros multiplicados por su correspondiente índice de ponderación, atendiendo a la fórmula:

$$\text{Índice de vulnerabilidad} = 5D + 4R + 3A + 2S + 1T + 5I + 3C$$

El posible rango de valores de este índice varía entre 23 y 226, aunque por lo general se sitúa entre 50 y 200. A partir de estos valores, y dependiendo de los objetivos, se definen los intervalos de vulnerabilidad. Para el caso de la Plana de Castellón la división de intervalos es la siguiente:

INTERVALO	VULNERABILIDAD
80 – 99	Muy baja
100 – 119	Baja
120 – 139	Media
140 – 159	Alta
160 – 179	Muy alta
180 – 200	Extremadamente alta

Con estos datos es posible elaborar el mapa de zonación de la vulnerabilidad, que para el caso de la Plana de Castellón, se muestra en la figura 9.10 y mapa 9.1 del anexo.

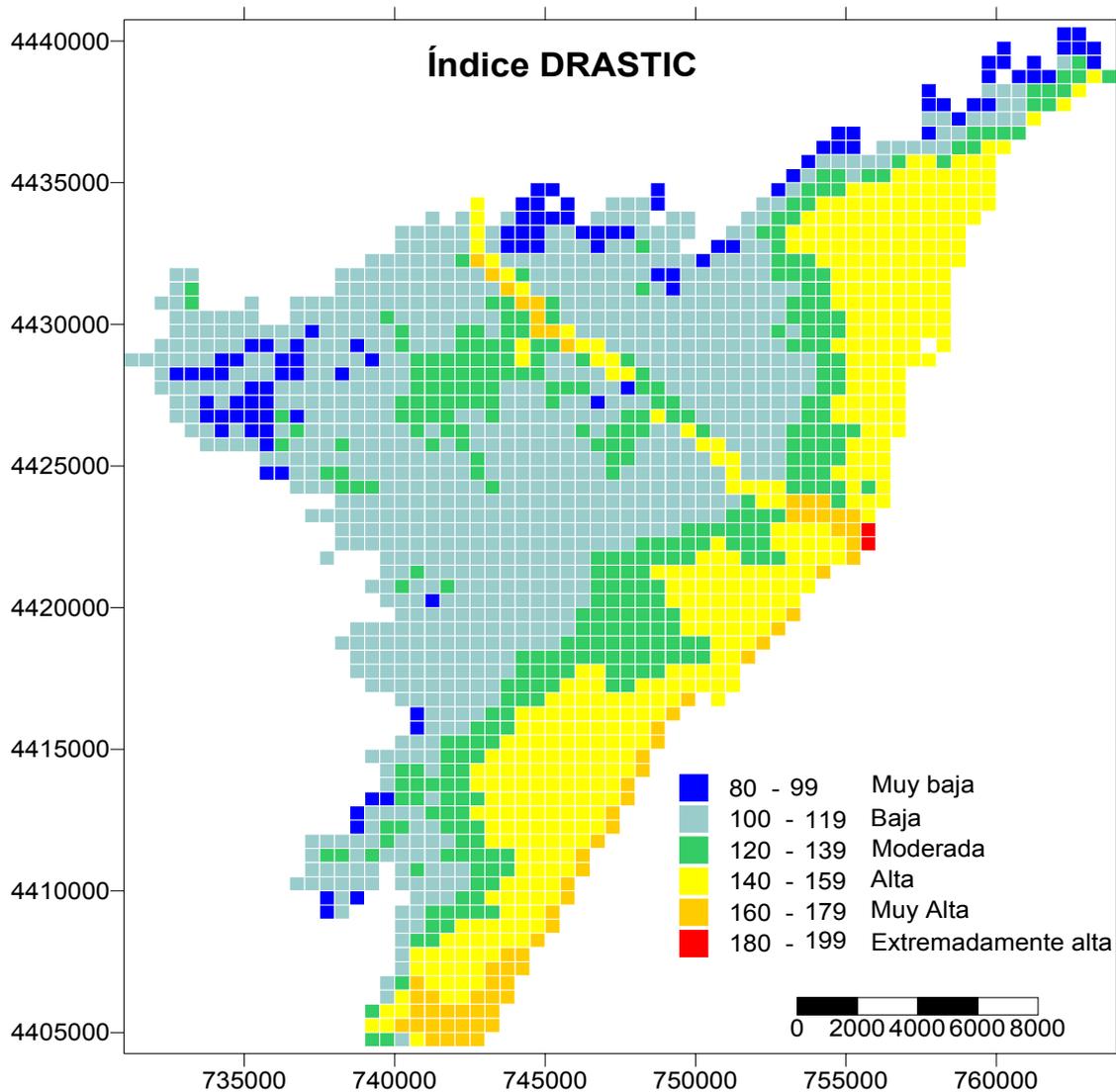


Figura 9.10. Cartografía de vulnerabilidad (método DRASTIC)

Promedio	124,03928
Desviación estándar	20,2084007
Máximo	190
Mínimo	87
Nº celdas totales	1833

El valor promedio ponderado del índice DRASTIC es de 124.04, con una desviación estándar de 20.21, un máximo de 190 y un mínimo de 87. En el mapa, puede observarse que la categoría más extendida es la de un índice entre 100 y 119, de color verde azulado que indica una vulnerabilidad baja. Esta categoría acumula prácticamente el 50 % del área:

<i>Intervalo</i>	Número de celdas
< 100	104
100 - 119	855
120 - 139	355
140 - 159	443
160 - 179	74
> = 180	2

Representando estos datos en un diagrama de tipo circular, puede verse como la vulnerabilidad se concentra en segundo lugar entre los intervalos de alta y media categoría (figura 9.11).

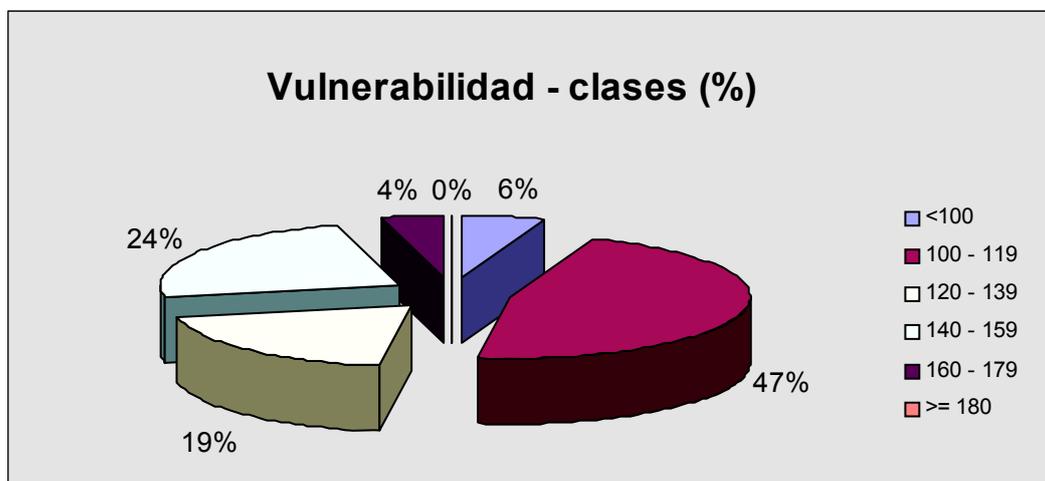


Figura 9.11. Categorías de vulnerabilidad (DRASTIC)

Respecto a la localización se puede concluir que la mayor parte central del área tiene valores bajos del índice de vulnerabilidad, siguiéndole valores altos situados en la línea de costa y a lo largo del río Mijares.

La mayor influencia en la vulnerabilidad según este método viene dada por los parámetros *D* y *R*: la distribución de zonas DRASTIC coincide aproximadamente con los mapas de piezometría y de distribución de la recarga, lo cual queda claramente marcado en los alrededores del río Mijares.

Aunque la estimación paramétrica de la vulnerabilidad resulte ser objetiva, el problema deriva de la subjetividad al asignar los valores establecidos por DRASTIC para cada parámetro a los rangos significativos. Asimismo existe cierta incertidumbre en la obtención de algunos datos. De ello se deriva, la necesidad de considerar en todo

momento la fiabilidad, calidad, cantidad y distribución de información, para dar con la estimación más próxima a la realidad.

9.7. Índice GOD

Este método fue propuesto por Foster (1987). Se obtiene el índice GOD como el producto de tres factores que responden a la siguiente información espacial:

G	(G roundwater occurrence): Tipo de acuífero
O	(O verall aquifer class*): Litología de la cobertura
D	(D epth to groundwater table or strike): Profundidad del agua

G: Se refiere a la condición de confinamiento del acuífero y establece las siguientes categorías: no confinado, semiconfinado-cubierto, semiconfinado, confinado, artesiano y sin presencia de acuífero.

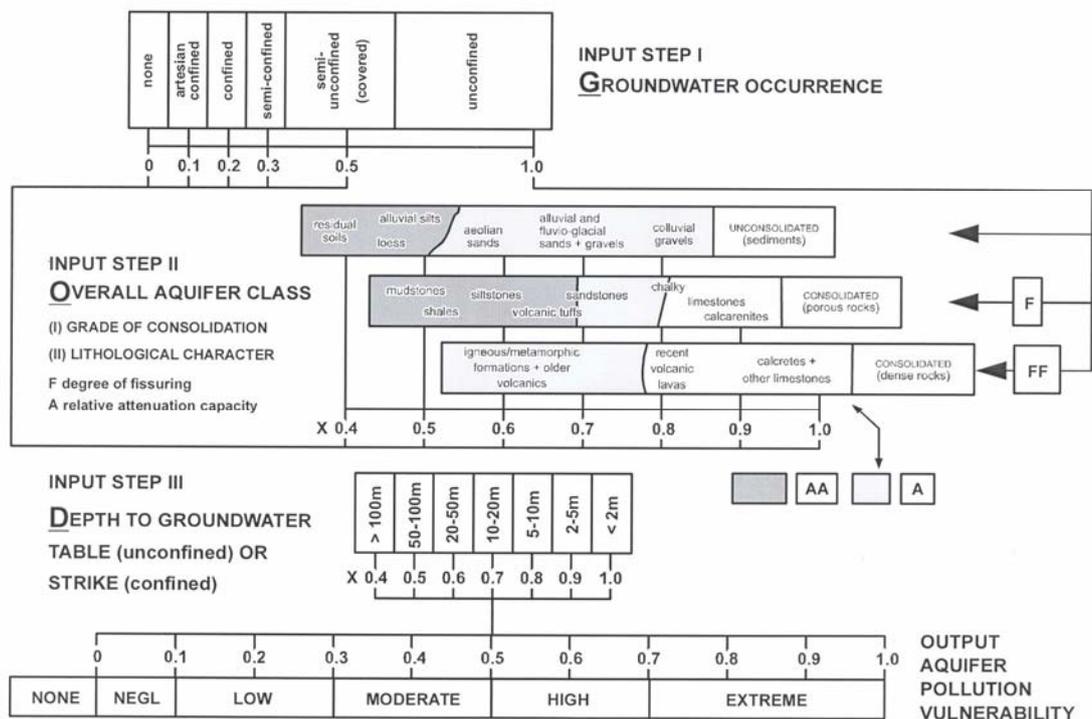
O: Este parámetro incluye una caracterización global de la zona que situada verticalmente sobre el acuífero, en cuanto a la naturaleza litológica, al grado de consolidación y fracturación de la roca.

D: profundidad del nivel freático en acuíferos libres o profundidad del estrato litológico confinante en acuíferos confinados.

El acuífero se indexa para cada uno de estos tres parámetros en una escala que alcanza la unidad. Mediante el producto de los tres se consigue el grado de vulnerabilidad, obteniéndose el valor máximo de 1

* También corresponde al acrónimo 'Overlying lithology', posteriormente definido por el autor.

para vulnerabilidad extrema y donde el mínimo corresponde a un valor de 0.016, si hay acuífero y 0 si es inexistente, para vulnerabilidad despreciable.

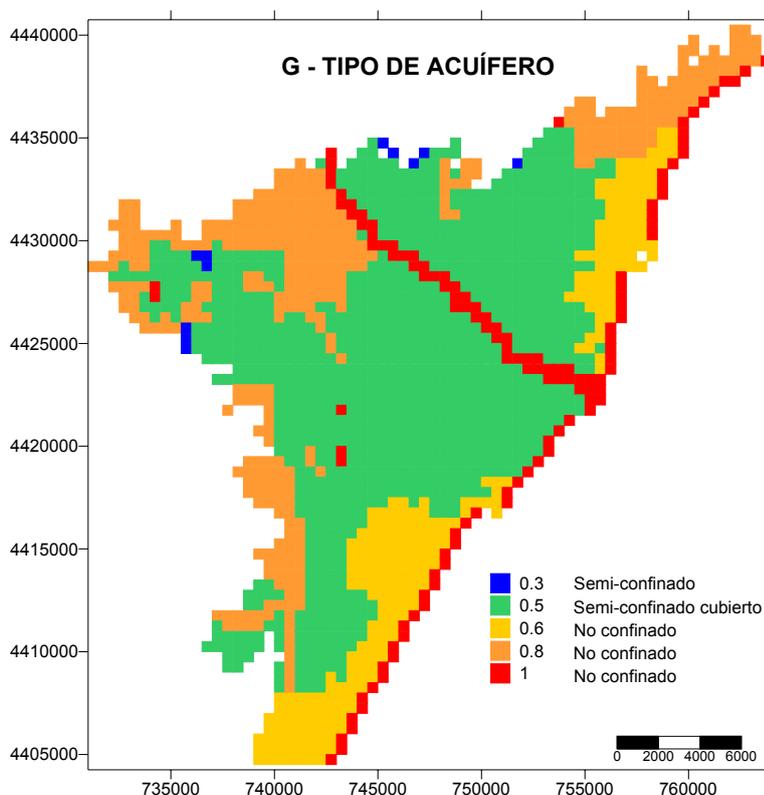


GOD empirical system for the rapid assessment of aquifer contamination vulnerability (from Foster, 1987).
Editorial note: Corrections received from the author
Step I: substitute "overflowing" for "artesian confined"; Step II: title should be "Overlying Lithology"; Output: omit "none".

Figura 9.12. Cuadro resumen del método GOD (Foster, 1987)

Al igual que para el método DRASTIC, se parte de una discretización del dominio en celdas de 500 x 500, distribuido en 74 filas y 66 columnas (fig. 9.2). A diferencia del método DRASTIC, diseñado para sistemas libres o en todo caso para el acuífero superior de un sistema multicapa, el método GOD permite asignar grados de confinamiento al acuífero. Como se ha indicado con anterioridad, el acuífero de la Plana de Castellón corresponde a un sistema multicapa

de niveles y lentejones de arenas y gravas incluidas en materiales de naturaleza limo-arcillosa, aunque en conjunto se puede asimilar a un sistema libre debido a motivos geométricos (contactos laterales entre cuerpos lenticulares y tabulares) y por la existencia de numerosos sondeos que conectan todos los niveles. Sin embargo en esta ocasión se ha optado, para la determinación del **parámetro G** en cada celda (figura 9.13), por utilizar la información local disponible proveniente de sondeos representativos, obteniéndose para la mayor parte del acuífero valores de 0,5, que corresponden a una condición de semiconfinado cubierto y otras de no confinado en diversos grados hasta zonas de acuífero completamente libre a lo largo de la costa y en el río Mijares, que presenta una interacción río-acuífero, en toda su extensión, de alimentación al acuífero (río perdedor).



Figuran 9.13. Cartografía del parámetro G (tipo de acuífero)

Con ayuda de los sondeos también se obtuvo información acerca de la litología de los materiales existentes por encima del acuífero, zona por la cual se realiza el acceso de los contaminantes a éste, importante en los procesos de atenuación. Se trata del **parámetro O**, cuyos valores se encuentran en el rango de 0,5 a 0,9. La mayor parte de la Plana está constituida por diversas capas indiferenciadas de gravas, arenas y arcillas. Asimismo, la presencia de calizas de niveles inferiores se localiza en los bordes, hacia las zonas más elevadas de la Plana y hacia el noreste se encuentran niveles potentes de conglomerados y gravas con algo de arena. La distribución en categorías y sus correspondientes valores quedan representados en la siguiente figura 9.14.

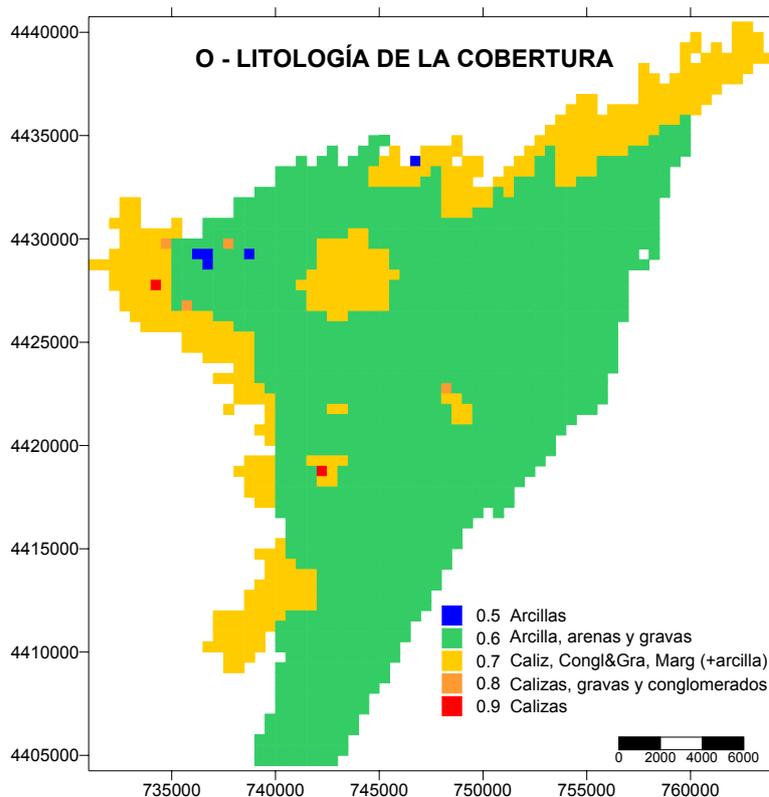


Figura 9.14. Cartografía del parámetro O (litología de la cobertera)

Para la representación de los valores del **parámetro D**, se parte los mismos datos de piezometría (año 1997), utilizados en la aplicación del método DRASTIC. La diferencia, sin embargo, es que en GOD la escala abarca valores de entre 0,4 y 1 y además los rangos, a pesar de ser los mismos en número (7), son más amplios, de manera que se consideran profundidades de hasta 100 m. El mapa resultante de profundidad del nivel piezométrico se muestra en la figura 9.15.

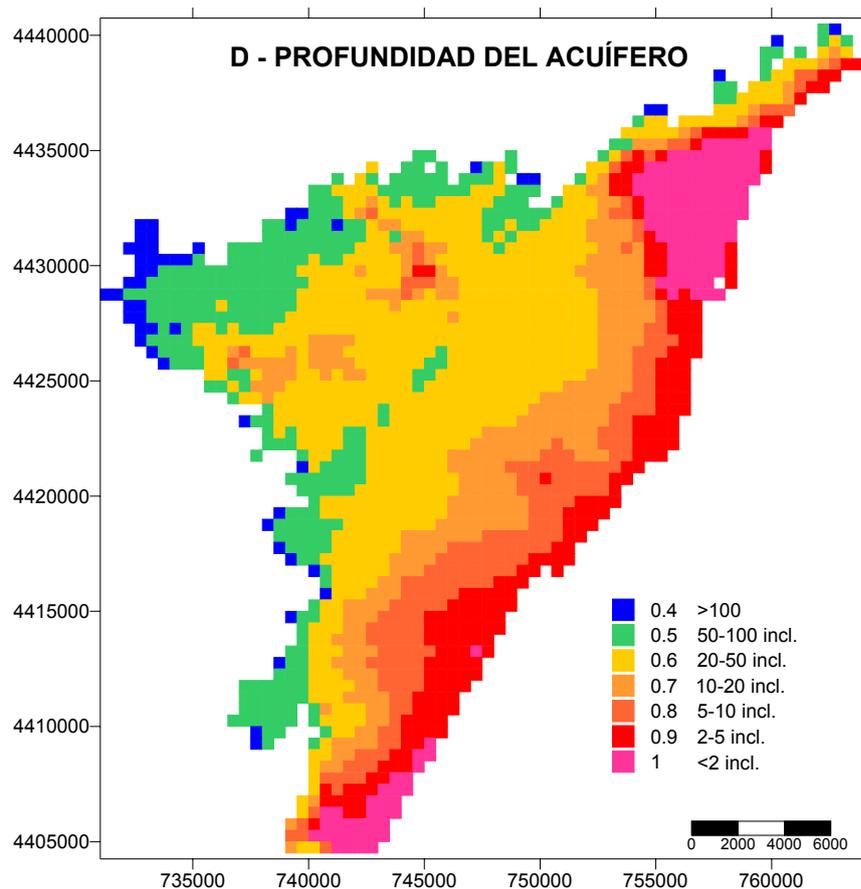


Figura 9.15. Parámetro D (en este caso profundidad del nivel piezométrico) en el método GOD

inalmente, del modo anteriormente indicado, combinando cada una de estas capas en un producto, se obtiene el índice GOD y el respectivo mapa (figura 9.16).

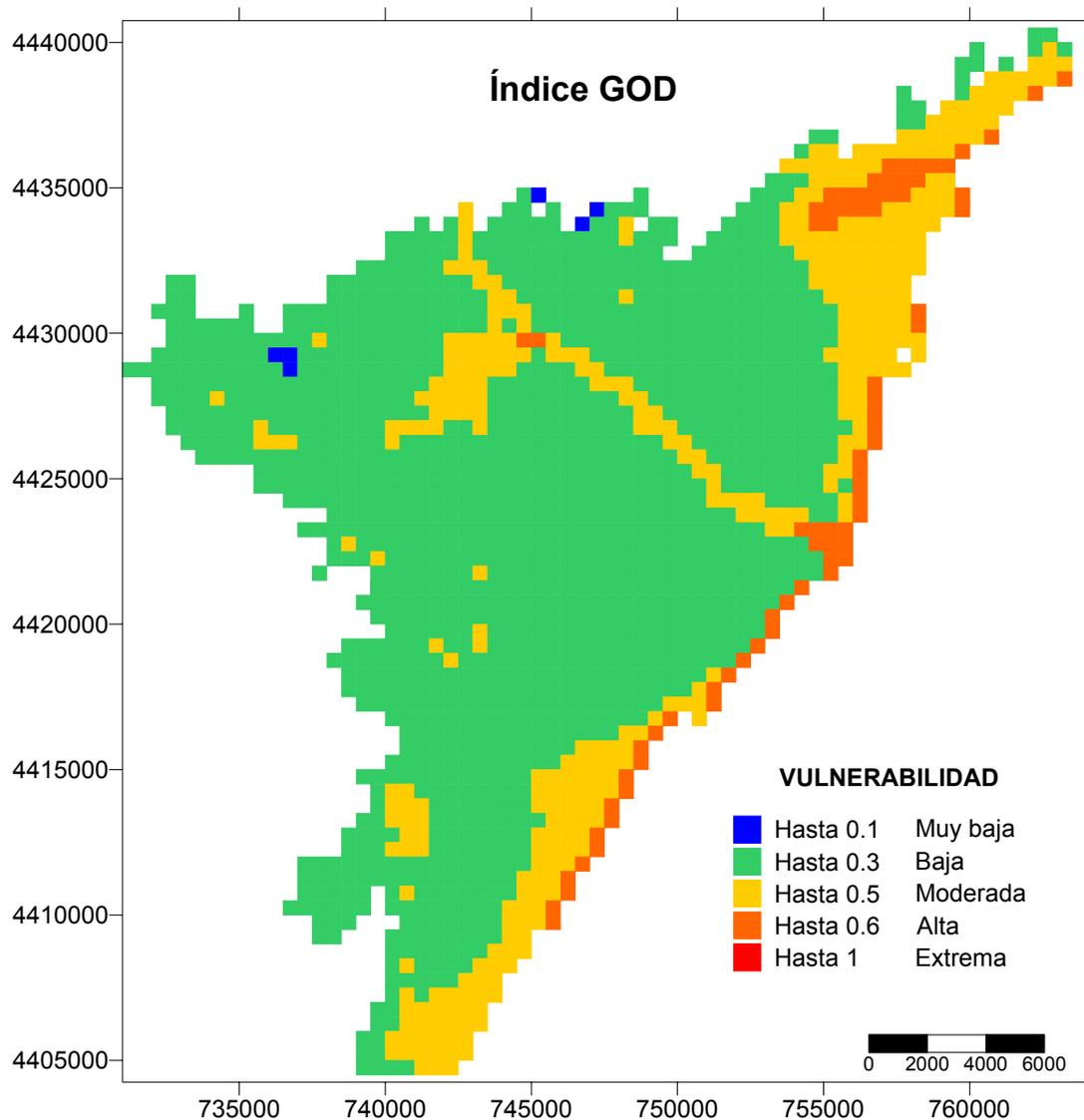


Figura 9.16. Mapa de vulnerabilidad mediante el método GOD

9.8. Análisis comparativo

Sin duda, ambos métodos tienen un objetivo similar, que es el de la evaluación de la vulnerabilidad, pero como todo método, cada uno presenta sus limitaciones, marcadas principalmente, para el caso de DRASTIC, por la disponibilidad de datos y para el caso de GOD, por la no incorporación al método de ciertos parámetros de interés.

En la evaluación de la vulnerabilidad a la contaminación se parte del supuesto de que la carga contaminante es aplicada al acuífero más superficial y puesto que en su mayor parte se trata del acceso de la carga contaminante por la parte superior del acuífero, un factor importante a considerar es el efecto de atenuación del suelo, que por su parte DRASTIC, a diferencia de GOD, incorpora en la evaluación de sus parámetros. El método DRASTIC es, en efecto, mucho más complejo que el método GOD, sin embargo, a pesar de lo que a priori pueda parecer, otras de las variables de DRASTIC, como la conductividad hidráulica, son tenidas en cuenta de una forma indirecta por el método GOD.

Otra diferencia sustancial es el modelo matemático. Mientras que GOD es un modelo multiplicativo, el método DRASTIC es un modelo aditivo con asignación de pesos a las variables, de tal forma que este último presenta una mayor variabilidad que GOD, tanto por su mayor número de variables como por su mayor número de categorías en cada variable.

Cuando existe información suficiente puede utilizarse el método GOD como determinación preliminar y el método DRASTIC para la estimación de la vulnerabilidad de una forma más detallada. Lo anterior

no quiere decir que la metodología DRASTIC sea mejor o peor que el índice GOD. En realidad el método GOD puede ser muy útil y conveniente en casos donde la información no sea suficiente para determinar el índice DRASTIC.

En relación con los resultados obtenidos en el acuífero de la Plana de Castellón, es posible la comparación de ambos métodos, teniendo en cuenta que las clases de vulnerabilidad que define cada uno son distintas, se superponen los mapas y se reclasifican los niveles en unos intervalos similares (desde vulnerabilidad muy baja hasta extrema) con una escala de colores igual para ambos, obteniéndose los mapas que se muestran en la figura 9. 17.

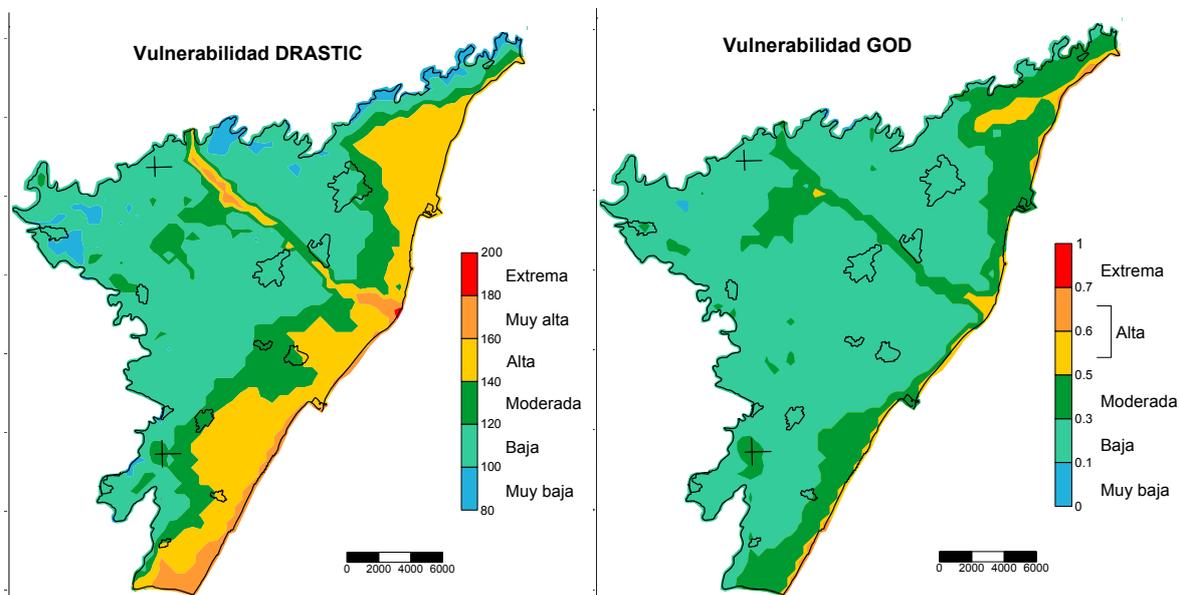


Figura 9.17. Comparación de la cartografía de vulnerabilidad tras aplicar los métodos DRASTIC y GOD. Obsérvese como las zonas de mayor vulnerabilidad en el método DRASTIC tienen un rango menor en el método GOD

Ambos métodos representan las zonas de mayor vulnerabilidad a lo largo de la línea de costa y del río Mijares. El parecido entre ambos mapas es evidente, lo que lleva a pensar que para una primera aproximación es suficiente aplicar el método GOD, y sobre todo si se tratase de una zona en la que apenas existiesen datos, lo que no es el caso en la Plana de Castellón. Por ello y por el mayor detalle que presenta DRASTIC, en este caso se considera más adecuada la aplicación de este último método.

También resultan obvias las diferencias entre ambos métodos, mientras GOD homogeniza más acusadamente, haciendo mayor la extensión del área considerada como baja y moderada, DRASTIC llega a distinguir pequeñas zonas con vulnerabilidad muy baja y extrema. No obstante, las mayores diferencias se encuentran en la zona de costa y a lo largo del río Mijares, donde GOD rebaja la superficie de vulnerabilidad moderada /alta que, sin embargo, puede observarse en el caso de DRASTIC.

De lo anterior, queda claro que ambos métodos son útiles y que depende de la información y del tiempo del que se disponga, la aplicación de uno u otro método.

En lo que respecta a su aplicación para la evaluación del riesgo de contaminación por mercurio, como una capa de información, destacan las zonas más próximas a la costa así como el cauce del río Mijares, donde la vulnerabilidad es más elevada. Por consiguiente la existencia de focos potencialmente contaminantes en estas zonas incrementa el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. Esto solo es válido para el caso del mercurio procedente de vertidos en superficie. Con respecto al mercurio de origen natural o geogénico, el planteamiento es distinto, como se verá en el siguiente capítulo.

10. ANÁLISIS DEL RIESGO DE CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS POR MERCURIO

10.1. Concepto de riesgo y metodología

El riesgo de contaminación de las aguas subterráneas se define como la probabilidad de que un determinado contaminante alcance la zona saturada de un acuífero, para el caso tratado el contaminante es un metal pesado, más concretamente el mercurio. En general, para que exista riesgo es necesario la existencia de una acción contaminante o peligro, un objetivo a contaminar y una ruta de conexión entre ambos. En el momento en que cualquiera de estos tres componentes básicos del riesgo no exista el riesgo desaparece. Este esquema es de capital importancia a la hora de diseñar cualquier metodología que pretenda evaluar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por vertidos.

Además, hay que tener en cuenta la existencia en el medio de factores tanto potenciadores como atenuantes de la contaminación. Estos factores dependen de las características intrínsecas del acuífero, de las características o tipología del contaminante y, sobre todo, de la relación entre ambos.

De acuerdo con este esquema, se pueden distinguir tres etapas claves en el análisis de riesgo: 1) Caracterizar la fuente del contaminante, en este caso el mercurio; 2) Determinar las características geométricas, litológicas e hidrodinámicas del acuífero receptor del contaminante; 3) Establecer las rutas o mecanismos de acceso del contaminante hasta las aguas subterráneas; 4) Interrelacionar de manera ponderada los datos de las tres etapas

anteriores de manera que se pueda establecer de manera cuantitativa o cualitativa el grado de riesgo de contaminación.

El primer problema en el caso considerado para el mercurio en la Plana de Castellón, es determinar la fuente u origen del mercurio (fase 1 del proceso de análisis de riesgo), ya que va a condicionar principalmente a la fase 3. Como se ha visto a lo largo del informe, no se ha llegado a identificar con claridad una fuente certera de mercurio antrópico ya que no existe ninguna actividad industrial que utilice de forma generalizada mercurio en su proceso. La única relación posible serían los pigmentos utilizados en la industria del curtido, sector industrial desarrollado en la zona afectada, aunque no se ha detectado mercurio mediante métodos analíticos en ningún efluente de depuradora ni en el único análisis de lixiviado de vertedero. Atendiendo a datos de trabajos anteriores, se detectó mercurio en el depósito de colas de una empresa de cartonaje de Moncófar, aunque no en el agua residual, y en el lixiviado del antiguo vertedero de Vall d'Uixó (a diferencia del análisis realizado en el presente proyecto).

Otra fuente posible de mercurio sería el aporte natural desde los sedimentos que constituyen el relleno pliocuaternario de la Plana, cuya área fuente en la mitad meridional (precisamente la zona afectada) son materiales triásicos con mineralizaciones de mercurio (cinabrio pulverulento).

De acuerdo con estos dos planteamientos sobre el origen del mercurio, el mecanismo de acceso del mercurio a las aguas subterráneas (fase 3 del análisis de riesgo), adquiere dos perspectivas totalmente distintas:

- 1) En el primer caso, o hipótesis del mercurio antrópico, el contaminante procedería del vertido en superficie, y la ruta de acceso sería el tránsito a través de la zona no saturada del acuífero. En este

caso tiene sentido utilizar la vulnerabilidad del acuífero frente a la contaminación como un condicionante del riesgo. De hecho las características del acuífero (fase 2 del proceso de análisis de riesgo), están contempladas en la evaluación de la vulnerabilidad intrínseca del acuífero. Además es preciso incluir los factores atenuantes propios del contaminante específico (vulnerabilidad específica), como la adsorción en materiales arcillosos. A este respecto son de gran importancia los ensayos *batch* realizados por la Universidad Jaume I de Castellón en 1999.

2) En la hipótesis del mercurio geogénico o natural, se considera que el mercurio se encuentra presente en lo que se podría denominar 'matriz del acuífero', es decir, se encuentra incluido en el propio acuífero, por lo que no hay una ruta de acceso. Lo único que hay que buscar es el mecanismo de paso del mercurio desde el acuífero a las aguas subterráneas. De este modo quedaría explicada, además, la circunscripción del problema de contaminación a la mitad sur de la Plana de Castellón, ya que los sedimentos pliocuaternarios y cuaternarios de origen triásico solo se distribuyen a lo largo de la mitad meridional de la misma. En este caso no tiene sentido utilizar la información procedente del inventario de puntos supuestamente contaminantes, ni la vulnerabilidad intrínseca del acuífero frente a la contaminación, ya que el mercurio no procede de vertidos superficiales ni tiene que atravesar la zona no saturada. En el problema de la Plana de Castellón, como se deduce de los resultados analíticos mostrados en el capítulo 8, y en concreto de los resultados obtenidos en el pozo de Unión Agrícola, parece razonable pensar que el mercurio se encuentra ligado a partículas coloidales, y que el mecanismo de movilización sería el régimen de explotación del acuífero.

En los apartados posteriores se abordará el análisis de riesgo a través de las dos hipótesis de trabajo. Por lo tanto en la metodología de trabajo es necesario utilizar distintas hipótesis del origen del mercurio: mercurio antrópico, mercurio geogénico o natural y la hipótesis mixta (antrópico y natural).

10.2. Hipótesis 1. Análisis de riesgo basado en peligrosidad generada por vertidos de mercurio.

En este caso el mercurio estaría originado por vertidos tanto sólidos como líquidos. Por lo tanto la acción contaminante o peligro, serían los vertidos tanto sólidos como líquidos susceptibles de contener mercurio. El objeto a contaminar serían las aguas subterráneas del acuífero de la Plana de Castellón, y el vínculo entre contaminantes y aguas subterráneas sería el transporte a través de la zona no saturada del acuífero. Para esta hipótesis el método de trabajo consiste básicamente en la superposición de las siguientes capas de información:

- Inventario de focos potencialmente contaminantes (peligros):
Para ello se deben haber identificado las fuentes antrópicas de mercurio. En el caso de la Plana de Castellón no se ha podido determinar de manera fehaciente qué actividades antrópicas son las generadoras de mercurio. Solo existen indicios en el caso de la industria del curtido (por los resultados de un análisis de suelos en el punto de vertido de la depuradora de Mare Nostrum en el cauce del río Belcaire, en Vall d'Uixó). Se desecha una

hipotética fuente de aporte de mercurio a través de fertilizantes y fitosanitarios ya que a pesar de que los cultivos son monótonos (cítricos principalmente) solo se ha detectado mercurio en la mitad meridional de la Plana. Un aporte agrícola habría generado una contaminación difusa a lo largo de toda la Plana ya que se supone una misma tipología de fertilizantes y fitosanitarios para un mismo tipo de cultivo. En este mismo sentido se desecha la fuente atmosférica por emisiones desde la refinería de hidrocarburos de Castellón de la Plana, o desde cualquier otra actividad industrial, ya que la contaminación debería esparcirse en una amplia zona. Este último aspecto queda además confirmado por la ausencia de mercurio en las muestras de agua de lluvia tomadas en distintos puntos de la Plana (ver capítulo 8), donde sin embargo sí se detectó la presencia de Ni y Zn.

- Vulnerabilidad intrínseca del acuífero frente a la contaminación.
Se dispone del mapa de vulnerabilidad intrínseca elaborado mediante los métodos DRASTIC y GOD. La principal diferencia entre ambos es que el primero asigna clases de mayor vulnerabilidad a las zonas de los cauces (donde la recarga es mayor) y las zonas próximas a la línea de costa (donde la zona no saturada tiene menor espesor). Con el objeto de situarse del lado de la seguridad, se opta por usar el mapa realizado por el método DRASTIC, ya que se considera preferible considerar la situación más desfavorable frente a la contaminación. Con el fin de considerar los factores atenuantes y potenciadores específicos para la retención/removilización del mercurio, se tienen además en cuenta los resultados de los ensayos de

retención de mercurio bajo distintas condiciones de salinidad y pH, realizados por la Universidad Jaume I de Castellón.

Para poder obtener una valoración del riesgo de contaminación, es necesario establecer una relación entre las dos capas de información superpuestas, para proceder posteriormente a la cartografía del riesgo. En este caso se ha realizado una valoración cualitativa del riesgo teniendo en cuenta la denominación de cada clase de vulnerabilidad y la fiabilidad del peligro asociado a cada zona. Relación entre las capas de información anterior.

10.2. 1. Inventario de focos contaminantes.

Se ha utilizado el inventario de focos potencialmente contaminantes tanto líquidos como sólidos, actuales e históricos, mostrado en el capítulo 6. Con el fin de categorizar los distintos vertidos se han considerado por separado:

a) **Peligro tipo 1.** Vertidos en los que se ha constatado la presencia de mercurio por métodos analíticos, en el presente proyecto. No se ha encontrado ningún peligro de esta categoría en toda la Plana.

b) **Peligro tipo 2.** Vertidos actuales o históricos en los que se cita, en fuentes bibliográficas, la presencia de mercurio analítico, o en los que se han obtenido indicios analíticos en el presente proyecto. En esta categoría se incluye el vertido de la depuradora de Mare Nostrum al cauce del río Belcaire, ya que aunque no se encontró mercurio en las aguas residuales sí se hizo en el análisis la muestra de suelo. Aunque no se puede determinar el origen de este mercurio encontrado es natural o antrópico, se ha preferido incluir en esta categoría. Otro ejemplo sería el vertido de la fábrica Cartonajes Europa, situada en

Moncófar, en la que el Instituto de Medicina Legal de Valencia encontró mercurio en el depósito de colas, aunque no lo hizo en el efluente de la depuradora. El otro punto son los lixiviados del vertedero clausurado de Vall d'Uixó (V6), ya que aunque en el presente proyecto no se ha encontrado mercurio en la muestra tomada del mismo, sí se hizo en el muestreo realizado por la Confederación Hidrográfica del Júcar el 14 de mayo de 1998, en lixiviados de dos puntos de este vertedero, con 9,8 y 34,8 $\mu\text{g/L}$ de Hg respectivamente. La Universidad Jaume I de Castellón tampoco encontró mercurio en dicho lixiviados pocos meses después del muestreo de la CHJ.

c) **Peligro tipo 3.** Vertidos por actividades donde no se puede determinar la presencia de mercurio pero por su carácter incontrolado no se descarta: vertederos incontrolados actuales o clausurados.

En todos los casos, en los vertidos a cauce público o que puedan afectar al mismo, se ha tenido en cuenta el posible desplazamiento del contaminante a lo largo de la red de drenaje, aguas abajo.

10.2.2. Vulnerabilidad intrínseca frente a la contaminación

Se ha utilizado el mapa de vulnerabilidad intrínseca realizado mediante el método paramétrico DRASTIC presentado en el capítulo 9. Este método no tiene en cuenta los factores atenuantes o potenciadores específicos de cada contaminante, ya que supone una sustancia conservativa. En el caso del mercurio, hay que tener en cuenta la retención por parte de las arcillas, que actúa como un fuerte proceso atenuante, y la salinidad de los vertidos, como posible inhibidor

de la capacidad de retención por parte de las arcillas, y que por lo tanto actuaría como factor potenciador de la contaminación.

10.2.3. Relación entre focos de contaminación/vulnerabilidad

El vínculo de unión se ha establecido de acuerdo con una valoración de los factores potenciadores y atenuantes de la contaminación. Para ello se han tenido muy en cuenta los resultados de los ensayos batch de retención de mercurio por suelos de la Plana de Castellón, realizados por la Universidad Jaume I de Castellón (UJI, 1999). En estos ensayos, de tipo batch, se puso en contacto durante 24 horas y agitación, un suelo de la Plana de Castellón con textura arcillosa (22% de arena, 20% de limo y 58% de arcilla), con soluciones que contienen mercurio, con distintas concentraciones, variando además factores como pH, concentración de Cl^- , analizando posteriormente las muestras resultantes con el fin de determinar el porcentaje de retención de Hg por el suelo. Hay que indicar que las muestras de suelo utilizadas contenían 0,4 ppm de Hg (0,4 mg/Kg), Los resultados obtenidos por la UJI se muestran en las tablas 10.1, 10.2, 10.3 y 10.4:

Tabla 10.1. Resultados analíticos de los ensayos realizados por la Universidad Jaume I de Castellón, tras someter dos muestras de suelo (SH1 y SARU1) a 24 h de contacto agitado con soluciones de distinta concentración de mercurio (Hg^{2+}). (Fuente: UJI, 1999)

Solución → Muestra suelo ↓	Hg 0 µg/L	Hg 2 µg/L	Hg 6 µg/L	Hg 12 µg/L	Hg 24 µg/L	Hg 48 µg/L	Hg 96 µg/L
SH1	1,4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,4	0,7
pH tras 24 h de agitación	9,03	8,93	8,73	8,32	7,26	6,72	4,54
%Adsorción	-	100	100	100	100	97	99,3
SARU1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
pH tras 24 h de agitación	8,30	8,15	7,82	7,67	7,48	6,37	5,88
%Adsorción	100	100	100	100	100	98,1	98,9

En la tabla 10.1 se observa que para concentraciones de hasta 24 µg/L de mercurio el porcentaje de retención del suelo es del 100%. Incluso para concentraciones mayores y con pH bajos, la adsorción es del orden del 98%. Estos datos indicarían una altísima capacidad de retención del mercurio por el suelo, que prácticamente haría imposible la llegada de este metal hasta la zona saturada. Por este motivo se hicieron otros ensayos con muestras de suelo de la zona de la Rambleta (una de las más afectadas por la presencia de Hg). En la tabla 10.2 se muestran los resultados tras incluir en la solución una concentración fija del ion Cl^- (800 mg/L), intentando simular los efectos de la intrusión marina en la zona de la Rambleta, y una alta concentración de Hg (75 µg/L), variando el pH mediante NaOH y HNO_3 ,

de tal manera que se simularía además el efecto de posibles vertidos de aguas residuales con distintos pH. La muestra se sometió a 24 h de agitación y 12 de reposo, tras lo que fue filtrada y se determinó el mercurio mediante ICP masas.

Tabla 10.2. Ensayos de retención de Hg realizados en muestras de suelo de la zona de la Rambleta, variando el pH, y con una salinidad fija de 800 mg/L de Cl⁻. Ensayos realizados por la Universidad Jaume I de Castellón (Fuente: UJI, 1999)

Cl ⁻ (mg/L)	pH	Hg final (µg/L)	Hg inicial (µg/L)	% Adsorción
800	2	7,55	75	89,93
800	2,9	2,26	75	96,99
800	4	1,36	75	98,19
800	5	1,34	75	98,21
800	6	0,53	75	99,29
800	7	0,42	75	99,44
800	8	0,49	75	99,35
800	10,5	2	75	97,33

Como puede apreciarse en la tabla 10.2 la adsorción de mercurio sigue siendo muy intensa y dependiente del pH. La mayor adsorción se produce a pH de 7, con un 99,44 de retención, lo que constituyen las condiciones naturales reinantes en la zona (800 mg/L de Cl⁻ y pH 7). La retención es mínima con un pH de 2, siendo aun así de 89,93%. Estas condiciones altamente ácidas solo podrían darse en vertidos industriales. También se tuvieron en cuenta las variaciones en la salinidad a lo largo de toda la Plana. Por ello la UJI realizó además ensayos con dos pH fijos (2,9 y 7), variando la concentración de

cloruros entre 0 y 1.600 mg/L en intervalos de 200 mg/L. Los resultados se muestran en las tablas 10.3 y 10.4.

Tabla 10.3. Ensayos batch de adsorción con pH 2,9 y Hg inicial 75 µg/L, variando la concentración de Cl⁻ (UJI, 1999)

Cl ⁻ (mg/L)	pH	Hg final (µg/L)	Hg inicial µg/L	% Adsorción
0	2,9	0,73	75	99,03
200	2,9	1,26	75	98,32
400	2,9	1,50	75	98,00
600	2,9	1,66	75	97,79
800	2,9	2,26	75	96,99
1000	2,9	6,18	75	91,76
1200	2,9	6,99	75	90,68
1400	2,9	7,47	75	90,04
1600	2,9	6,67	75	91,11

Tabla 10.4. Ensayos batch de adsorción con pH 7 y Hg inicial 75 µg/L, variando la concentración de Cl⁻ (UJI, 1999)

Cl ⁻ (mg/L)	pH	Hg final (µg/L)	Hg inicial µg/L	% Adsorción
0	7	1,30	75	98,27
200	7	1,00	75	98,67
400	7	0,61	75	99,19
600	7	0,43	75	99,43
800	7	0,42	75	99,44
1000	7	0,66	75	99,12
1200	7	0,40	75	99,47
1400	7	0,48	75	99,36
1600	7	0,47	75	99,37

En general la adsorción es menor a pH 2,9 que a pH 7 y bajo este mismo pH (2,9) la adsorción disminuye a medida que la concentración de Cl⁻ aumenta. Sin embargo estas condiciones ácidas no se presentan de forma natural en la Plana. Para pH 7, similar a las condiciones naturales, la adsorción no presenta casi variaciones con la concentración de Cl⁻, lo que en principio hace pensar que la intrusión marina no debe influir en la capacidad de retención del Hg por el suelo.

10.2. 4. Cartografía de riesgo

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos de la UJI, se considera muy difícil que el mercurio pueda atravesar espesores de hasta 40 metros de zona no saturada, como es el caso de la zona de la Rambleta, con tramos en los que la fracción arcilla es predominante.

De acuerdo con los resultados obtenidos por la UJI en 1999, se ha establecido una valoración cualitativa del riesgo que se muestra en la tabla 10.5.

Tabla 10.5. Valoración cualitativa del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por vertidos, considerando la hipótesis de vertidos

		PELIGRO		
		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
VULNERABILIDAD	EXTREMA	Riesgo muy alto	Riesgo alto	Riesgo medio
	MUY ALTA	Riesgo alto	Riesgo medio	Riesgo bajo
	ALTA	Riesgo medio	Riesgo bajo	Riesgo muy bajo
	MODERADA	Riesgo bajo	Riesgo muy bajo	
	BAJA	Riesgo muy bajo	-	
	MUY BAJA	-	-	

El resultado cartográfico de aplicar la relación mostrada en la tabla 10.5, es el mapa 10.2 de riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio, con la hipótesis de peligro generado por vertidos. En este mapa se puede observar que en general el riesgo es bajo o muy bajo, debido a la alta capacidad de retención de la zona no saturada por la adsorción que ejercen las arcillas sobre el mercurio. Se ha remarcado la parte baja del cauce del río Belcaire, aguas abajo de los vertidos de la fábrica de Curtidos Nules y Cartonajes Europa, así como el posible transporte de mercurio aguas abajo del vertido de la depuradora de curtidos Mare Nostrum al mismo cauce, en la zona del acuífero con vulnerabilidad moderada y alta. Se ha querido igualmente remarcar la existencia de riesgo aguas abajo del vertedero clausurado de RSU de Vall d'Uixó, a través del cauce del barranco de Garrut (tributario del río Belcaire), en los materiales fisurados del triás, que constituyen el acuífero de borde. El riesgo de contaminación por mercurio del acuífero pliocuaternario de la Plana por esta última circunstancia, desaparece aguas abajo, en el río Belcaire, al discurrir el cauce sobre una zona del acuífero con vulnerabilidad baja.

Con respecto a la correspondencia entre los puntos donde se detectó la presencia de mercurio y las zonas de riesgo, solo se observa concordancia entre la zona de riesgo moderado de Corral Blanc, situada aguas abajo del vertedero de Vall d'Uixó (pozo 292640093), donde se encontraron concentraciones de mercurio entre 3 y 5 µg/L. En la zona de la Rambleta, sin embargo, no existe una correspondencia entre los puntos más afectados y las zonas de riesgo.

10.3 Hipótesis 2. Análisis de riesgo basado en mercurio geogénico, movilizado por explotación intensiva

En este caso la hipótesis de partida consiste en la existencia de mercurio en la propia matriz de los materiales constituyentes del acuífero, pero solo en aquellos sedimentos procedentes del desmantelamiento erosivo de los materiales triásicos de la sierra de Espadán, donde existen numerosos indicios mineros cuya mena principal es el mercurio.

De forma adicional, y como se expuso en el capítulo 8, los resultados analíticos en las muestras tomadas en el pozo de Unión Agrícola, situado en la zona de la Rambleta, y en el que se alcanzaron concentraciones de mercurio de hasta 21 µg/L, indicaron que el mercurio detectado se encuentra ligado a fases coloidales. A ello hay que añadir la presencia de mercurio en pozos que captan los acuíferos triásicos de borde (zona de Miramar y Miramar-Corraliza), alejados de los puntos contaminantes de la Plana de Castellón. Por estos motivos se estableció una relación directa entre los materiales triásicos de la Sierra de Espadán y la presencia de mercurio.

Estas son las bases de la hipótesis de trabajo sobre el mercurio geogénico, apoyada por la coexistencia espacial de los pozos afectados en el sector meridional del acuífero de la Plana de Castellón, con sedimentos de relleno cuaternario cuyo área fuente es la propia Sierra de Espadán, y la ausencia de pozos afectados en la mitad septentrional del acuífero, donde el relleno cuaternario procede principalmente del borde jurásico-cretácico y paleozoico del Desierto de las Palmas, más teniendo en cuenta que la mayor actividad industrial se produce en este sector.

Teniendo en cuenta estas premisas, queda por establecer el mecanismo removilizador del mercurio. En primera instancia se consideró, también por coexistencia espacial, que podría estar ligado a la intrusión marina existente, casi de manera permanente, en la zona de Nules-Moncófar-Vall d'Uixó (ver mapas 5.10 a 5.18 del anexo I), con concentraciones de cloruros que superan los 1000 mg/L en la zona de Moncófar, lo que coincide de manera muy aproximada con la principal zona afectada por mercurio de La Rambleta. Por ello, inicialmente se pensó en la posibilidad de que se estuviese formando cloruro de mercurio Cl_2Hg_2 como fase soluble. Sin embargo dos hechos llevaron a descartar esta posibilidad:

- La falta de correlación positiva relevante entre la concentración del ion cloruro y el mercurio (como puede apreciarse en la figura 8.7 del capítulo 8) con un $R^2 = 0,6$. Este valor, aunque no se considera significativo para establecer una relación directa entre Cl^- y Hg, puede tener un significado importante, como se verá más adelante.

- La ausencia de fase soluble de mercurio, como quedó demostrado en los ensayos realizados en las muestras del pozo de Unión Agrícola, Montalar motor 1 y Corral Blanc, y la aparente relación del mercurio con fases coloides más que con fases solubles (recuérdese que no se obtuvo mercurio en las muestras sin acidificar, mientras que el contenido en muestras filtradas y sin filtrar era similar siempre y cuando la muestra se sometiese a acidificación).

De este modo se pensó en un mecanismo que estuviese ligado, en alguna medida, a la intrusión marina (ya que sí existe una coincidencia areal entre los altos contenidos en cloruros y mercurio, en casi todas las zonas afectas), y que fuese capaz de removilizar partículas muy finas (coloides), solo en unos lugares, mientras que no en otros muy próximos. Por ello se llegó a la conclusión de que el

proceso de removilización debía estar relacionado con el régimen de explotación. De hecho las zonas de principal afección por mercurio, tanto en los acuíferos triásicos de borde, como en el de la propia Plana, se encuentran sometidas a una intensa explotación, que ha provocado una permanente situación de intrusión marina en la zona de la Rambleta, en el acuífero de la Plana, e importantes concentraciones salinas en los acuíferos triásicos de borde en las zonas de Miramar (200 mg/L Cl⁻) y Corral Blanc (600 mg/L Cl⁻). De hecho las mayores concentraciones de mercurio se encuentran asociadas a pozos utilizados principalmente para riego, sometidos a fuertes tasas de bombeo.

En la zona de la Rambleta se ubica una de las zonas con los mayores bombeos de toda la Plana de Castellón, con fines agrícolas. Los bombeos intensivos, sobre todo en años secos, provocan una zona de descensos piezométricos, con niveles piezométricos bajo la cota del nivel del mar, de hasta -5 m.sn.m. Esta situación, muy patente en la segunda mitad de la década de los años 90 (ver mapas 5.1 a 5.9 del anexo I) ha provocado una intrusión marina permanente (ver mapas de cloruros 5.10 a 5.18 del anexo I) que no se corrige ni siquiera en años con niveles altos (1999 a 2005). Así, según los datos facilitados por Unión Agrícola, en su pozo (292640096), donde se han detectado las mayores concentraciones de Hg en la zona de la Rambleta, se bombean en la actualidad (con riego por goteo desde 2003) entre mayo y septiembre aproximadamente 1.200 m³/día, mientras que anteriormente, con riego a manta, se bombeaban unos 1.680 m³/día. Eso supone aproximadamente un caudal de 33 L/s, como promedio, durante 10 horas diarias en la actualidad y de 14 horas antes del año 2003, ya que los descensos no permiten mayores caudales. De octubre a abril, se arranca diariamente el pozo durante pocas horas (menos de

5 horas), con un caudal de 50 L/s. También en la zona de la Rambleta, en los pozos Rambleta 3, 5 y 7 (todos ellos con Hg entre 0,7 y 1 µg/L) se bombea diariamente con caudales de unos 66 L/s, lo que provoca descensos de hasta 20 metros.

10.3.1 Cartografía de riesgo

Partiendo de las premisas anteriormente comentadas: mercurio asociado a partículas coloidales en sedimentos procedentes del Trías y removilización de dichas partículas por bombeos intensivos, y para hacer una cartografía de riesgo, se procedió a superponer dos capas de información: mapa del cuaternario de la Plana de Castellón con identificación de áreas fuente (mapa 4.3), y la identificación de zonas con explotación intensiva de las aguas subterráneas basada en los mapas de piezometría y de contenido en cloruros (mapas 5.1 a 5.18).

- Sedimentos cuaternarios. En el mapa 4.3 se pueden distinguir dos tipos de sedimentos de relleno cuaternario atendiendo al origen del área fuente. Al sur del eje Onda-Villarreal, todos los depósitos cuaternarios continentales proceden de los materiales triásicos de la Sierra de Espadán y por lo tanto presentan potencialmente mercurio. Los sedimentos situados al norte de la mencionada línea, proceden de los materiales paleozoicos-jurásicos-cretácicos del desierto de las Palmas, y por lo tanto no deben contener cantidades significativas de mercurio y por lo tanto la litología no contribuye a generar riesgo.

- Zonas de explotación intensiva. Se han utilizado los mapas de piezometría y de contenido en cloruros. Se han distinguido dos zonas en la mitad meridional de la Plana: el triángulo Moncófar-Chilches-Vall d'Uixó, y la zona norte de Nules. En ambas zonas se han identificado

niveles piezométricos bajo el nivel del mar, formando grandes conos, y concentraciones de cloruros superiores a 300 mg/L.

Para cartografiar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio, se ha hecho una valoración cualitativa de acuerdo con los siguientes criterios:

- Riesgo extremo: Zonas con sedimentos cuaternarios procedentes del Trías, niveles piezométricos inferiores a la cota -2 m (con el nivel del mar como referencia), y concentraciones de cloruros por encima de los 1.000 mg/L.

- Riesgo alto: Zonas con sedimentos cuaternarios procedentes del Trías, niveles piezométricos entre las cotas 0 y -2 m, y concentraciones de cloruros entre 300 y 1.000 mg/L.

- Riesgo medio-bajo: El resto de las zonas con presencia de sedimentos cuaternarios procedentes del Trías, aunque presenten cotas piezométricas más elevadas y concentraciones de cloruros más bajas.

- Zonas sin riesgo: Son aquellas en las que el relleno cuaternario de la Plana no procede del Trías.

El resultado se muestra en el mapa 10.3 del anexo I, donde además se han representado los pozos donde se ha detectado mercurio y su contenido. Como puede observarse, las zonas de riesgo extremo se sitúan en la zona de la Rambleta e inmediatamente al sur del río Belcaire, así como al norte de Nules. En estas zonas se sitúan 10 de los pozos donde se ha encontrado mercurio dentro de la Plana, todos ellos en la zona de la Rambleta. Se trata por lo tanto de zonas donde está constatada la afección por mercurio y donde sería recomendable plantear la disminución del régimen de bombeo.

Las zonas de riesgo alto se encuentran circundando a las de riesgo extremo y en ellas se sitúan siete de los pozos afectados, uno en el apeadero de Bechí dos en Villarreal y otros cuatro al sur, en la zona de Chilches. En estas zonas se recomienda no crear grandes conos o zonas de depresión del nivel piezométrico por acumulación de pozos, así como no alcanzar caudales excesivos de bombeo que por la experiencia de La Rambleta (30 a 60 L/s), pueden estar movilizando el mercurio.

La zona de riesgo medio-bajo constituye el resto de la mitad meridional del acuífero. En esta zona, la más extensa, se sitúan 2 de los pozos afectados, en el sector de Bechí. En esta zona las recomendaciones son similares a las de riesgo alto, es decir no inducir flujos elevados que permitan removilizar fases suspendidas. La denominación de riesgo medio-bajo se debe a que no se han detectado en ella ni descensos piezométricos importantes ni intrusión marina (indicadores de regímenes de explotación intensiva prolongada), pero que podría verse afectada por mercurio si ésta tuviese lugar.

La zona sin riesgo es aquella en la que el acuífero cuaternario está constituido por sedimentos no procedentes del Trías.

Como puede deducirse de esta segunda hipótesis, el origen del mercurio en el acuífero es natural o geogénico, aunque no lo es su removilización, que sería antropogénica. Por lo tanto la peligrosidad -los bombeos- como acción generadora de riesgo es antrópica.

10.4. Apéndice. Propuesta de una metodología semicuantitativa conjunta de evaluación del riesgo por contaminación por mercurio en la Plana de Castellón

Como se indicó en la introducción al capítulo 10, el riesgo de contaminación se define como la probabilidad de que un contaminante alcance la zona saturada de un acuífero. Para que exista riesgo es necesario que exista una acción generadora de riesgo o peligro, un objetivo sobre el que se aplica el peligro y una ruta de conexión entre los dos anteriores. Si deja de existir cualquiera de los tres componentes, el riesgo desaparece. Este aspecto es de capital importancia a la hora de diseñar las expresiones matemáticas que permiten la evaluación del riesgo. En el caso de la contaminación de las aguas subterráneas estos tres aspectos adquieren las siguientes características:

- **Acción o peligro:** se refiere a cualquier circunstancia relacionada con el contaminante y que está produciendo o es susceptible de producir una emisión del mismo. Se incluyen actividades que manipulen el contaminante urbanas, industriales o agrícolas; vertidos sólidos, líquidos o gaseosos que contengan o se sospeche que contengan el contaminante, tanto actuales como históricos; redes de distribución de sustancias que contengan o puedan contener al contaminante; presencia de suelos contaminados susceptibles de sufrir procesos de desorción del contaminante bajo modificaciones del ambiente físico/químico.

- **Ruta de acceso:** se refiere al vector que permita o facilite el acceso del contaminante a las aguas subterráneas. Se contemplan diversas rutas: vertidos directos a las aguas subterráneas, presencia natural de la sustancia en la

formación acuífera, infiltración desde la superficie (vertidos indirectos, lixiviados, infiltración de agua de lluvia, retornos de riego, etc.), acceso desde cauces superficiales.

- **Objetivo:** se trata del objeto a ser contaminado o sobre el que incide el peligro, en este caso las aguas subterráneas. Solo se puede considerar la existencia o ausencia de acuíferos receptores del contaminante.

Aparte de los componentes básicos del riesgo, existe una serie de factores que pueden actuar como atenuantes o potenciadores del mismo. Estos factores dependen de las características intrínsecas del acuífero, de las características del contaminante y sobre todo de la interacción entre ambos.

- **Características intrínsecas del acuífero:** Existe una serie de factores que de forma individual o en conjunto facilitan o dificultan el acceso de un contaminante al acuífero. El conjunto de estos factores se pueden aglutinar bajo el concepto de grado de protección del acuífero o vulnerabilidad intrínseca del acuífero. Los parámetros que condicionan la vulnerabilidad intrínseca de un acuífero, definida como la facilidad que presenta un acuífero para ver afectada negativamente su calidad frente a presiones externas, tienen diversa índole: litología y espesor de la zona no saturada y del suelo, grado de confinamiento, tasa de recarga, conductividad hidráulica del acuífero, pendiente del terreno, grado de fisuración, grado de desarrollo kárstico.

- **Tipología del contaminante:** Dependiendo de la especie química implicada como contaminante, existen una serie de factores que pueden actuar como atenuantes o potenciadores de la contaminación, en virtud de cómo actúen sobre la movilidad de las sustancias involucradas. La presencia de arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, contenido en materia orgánica, puede favorecer la adsorción o la formación de complejos con algunas especies químicas como es el caso de los metales pesados. En sentido inverso actúan las acciones que modifican las condiciones redox de una zona no saturada con contaminantes retenidos, como pueden ser vertidos de aguas residuales, hidrocarburos, etc., son susceptibles de provocar la desorción de ciertas especies al cambiar su estadio de valencia. De manera similar actúa la intrusión marina en acuíferos costeros, donde la entrada del ión cloruro en el acuífero suele provocar la desorción de metales pesados o la creación de compuestos clorurados solubles.

El diseño de una metodología de evaluación del riesgo debe contemplar todos los posibles peligros, tanto de origen natural como antrópico, así como los factores-condicionantes atenuantes y potenciadores específicos para cada contaminante o grupo de contaminantes con características químicas similares. Debe asimismo ser adaptable a una finalidad cartográfica ya que uno de los objetivos principales de la evaluación de riesgo es su apoyo a la ordenación del territorio. La mayor parte de las evaluaciones de riesgo por metales pesados se realizan mediante métodos estrictamente cualitativos, de modo que generan resultados en los que existe una importante

componente subjetiva. Por este motivo se propone un método paramétrico semicuantitativo, que contempla de forma integrada los peligros de origen natural y antrópico, en el que se asignan valores a cada una de las celdas en las que se ha discretizado previamente el territorio, por ejemplo 500m x 500m. Su diseño se ha realizado a la finalización del presente proyecto, tras conocer la problemática global de la afección por mercurio en el acuífero de la Plana de Castellón, y por lo tanto en la actualidad se encuentra en fase de calibración.

El método parte de la expresión matemática:

$$Fr_{ij} = [(A_{ij} \times C_{ij} \times V_{ij}) (\alpha_{ij} \times \beta_{ij})] + [(Ne_{ij} \times C_{ij}) (\delta_{ij} \times \epsilon_{ij})]$$

En esta expresión se superponen todos los términos a considerar en cada celda a fin de evaluar el riesgo. De ella se obtiene una puntuación ponderada para cada celda ij, que se denomina Índice de Riesgo (Fr_{ij}). Los parámetros considerados en la expresión son: A_{ij} que es el factor de acciones contaminantes o la componente antrópica del origen del mercurio, C_{ij} representa el objetivo de la acción de riesgo, es decir, las aguas subterráneas, V_{ij} representa la vulnerabilidad del acuífero y Ne_{ij} viene a reflejar la presencia natural de mercurio en los materiales constituyentes del acuífero o la componente natural del origen del mercurio. Con estos cuatro parámetros se estiman los **componentes básicos** del riesgo.

Se consideran asimismo los factores que favorecen o dificultan la llegada de contaminantes al agua del acuífero. Se trata de los factores potenciadores y atenuantes de la contaminación, tanto la de componente antrópica como de la natural.

- (α_{ij}): Factores potenciadores de la componente antrópica.
- (β_{ij}): Factores atenuantes de la componente antrópica.
- (δ_{ij}): Factores potenciadores de la componente natural
- (ϵ_{ij}): Factores atenuantes de la componente natural

Dado que estos cuatro factores actúan sobre los componentes básicos, se introducen en la expresión matemática general mediante un producto. Los factores potenciadores y atenuantes del riesgo son específicos de cada tipo de contaminante.

De los componentes básicos del riesgo, pueden tomar el valor cero A_{ij} , C_{ij} y N_{eij} . La inexistencia de riesgo se produciría cuando simplemente C_{ij} sea igual a cero (no existen aguas subterráneas que contaminar) o cuando A_{ij} y N_{eij} sean cero simultáneamente, pues no existirá acción contaminante ni habrá presencia natural de mercurio en el acuífero; V_{ij} nunca puede ser cero ya que todo acuífero es vulnerable en mayor o menor medida.

De manera preliminar se puede plantear que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio será nulo cuando bajo las condiciones actuales el valor de F_{rij} obtenido sea igual a cero. Sin embargo, a consecuencia de que la evaluación del riesgo se realiza en un momento del tiempo determinado, ésta es asimilable a un sistema abierto en equilibrio en el que en cuanto se modifiquen las condiciones actuales, por ejemplo, por la inclusión de una nueva actividad contaminante en una celda, sería necesario volver a efectuar los cálculos tanto en dicha celda como en las celdas localizadas aguas abajo según el sentido de flujo subterráneo.

Factor de acciones contaminantes (A_{ij})

Este factor engloba a la totalidad de las acciones contaminantes o peligros de origen antrópico que se han encontrado en la Plana de Castellón, mediante la siguiente expresión:

$$A_{ij} = [Xn_a + Yn_b + Zn_c + F(\sum Xn_{a+1} + \sum Yn_{b+1} + \sum Zn_{c+1}) + Dn_d]$$

Cabe decir que solo se incluyen aquellas acciones generadoras de riesgo en relación con el mercurio. Pueden existir otras acciones con otros contaminantes distintos, y en tal caso no se incluyen. Se han distinguido tres clases de focos contaminantes (n_a , n_b y n_c). Para cada celda se contabiliza el número de focos existente de cada clase, partiendo de la premisa de que cuanto mayor sea el número de acciones potencialmente contaminantes de una celda, mayor será el riesgo de contaminación. Las clases agrupan los siguientes casos:

- **clase a.** Se incluyen los vertidos directos con presencia constatada de mercurio y la existencia de acuíferos contiguos con conexión hidráulica que contengan mercurio en el agua subterránea.

- **clase b.** Se trata de aquellos focos potenciales de contaminación en los que se puede constatar la presencia de mercurio por cualquier método (determinación analítica, bibliografía). En ella se distinguen las siguientes actividades:

- 1) Industrias que emplean mercurio en su proceso de producción.
- 2) Vertidos sólidos industriales actuales o históricos de estas industrias.
- 3) Redes de alcantarillado en las que se haya detectado mercurio.

- 4) Vertidos indirectos de aguas residuales con mercurio.
- 5) Depuradoras de aguas residuales urbanas o industriales con mercurio en sus lodos.
- 6) Vertederos de residuos sólidos urbanos con mercurio en lixiviados y vertederos incontrolados.
- 7) Escombreras con mineralizaciones de mercurio.
- 8) Suelos contaminados con mercurio.
- 9) Zonas de riego con aguas subterráneas con mercurio.
- 10) Zonas a sotavento de núcleos urbanos o industriales a las que pueda llegar mercurio vía atmosférica. Para tener en cuenta esta forma de acceso del mercurio, se debe constatar la presencia de mercurio al menos en el agua de lluvia.

- **clase c.** Son aquellos focos en los que no se ha constatado la presencia de mercurio, por falta de datos analíticos, pero en los que sería posible la presencia de mercurio debido al tipo de actividad generadora. Consecuentemente, en esta clase se incluyen de nuevo los diez puntos enumerados en la clase b y se añaden los núcleos urbanos.

A estas tres clases se les asignará un peso frente al riesgo mediante sus respectivos factores ponderadores X, Y, Z. Además, el número de focos contaminantes de cada clase debe ser contabilizado en las celdas contiguas aguas arriba de la que se evalúa ($n_{a\pm 1}, n_{b\pm 1}, n_{c\pm 1}$) contemplando así la posible llegada del contaminante a través del flujo subterráneo. En este proceso de transporte existe un efecto de atenuación inherente debido a la distancia recorrida en el medio poroso que queda definido mediante el factor F. Éste tomará un valor entre 0 y 1. Debido al carácter arcilloso de los materiales que constituyen el acuífero de la Plana de Castellón, y teniendo en cuenta los ensayos de

adsorción realizados por la Universidad Jaume I de Castellón, no se cree probable que se pueda producir un transporte a través del acuífero superior a 1000 m. Por ello, y con el fin de estar en el lado de la seguridad, se cree conveniente un valor de F de 0,5 (atenuación del 50%) de una celda a la siguiente, 500 metros, de modo que la totalidad de la contaminación quedaría atenuada, 1.000 m aguas abajo del punto de vertido.

- **clase d.** Las circunstancias tipo d (n_d), pretenden reflejar el acceso de mercurio a través de cauces superficiales o tramos de cauces influentes tanto permanentes como estacionales o esporádicos (siempre que existan aguas arriba de la celda focos contaminantes que hagan cualquier tipo de vertido constatado con mercurio al cauce, caso del río Belcaire).

Con estos siete términos queda definido el factor de acciones contaminantes A_{ij} .

El objetivo de la acción de riesgo (C_{ij})

Como ya se ha mencionado anteriormente, este parámetro representa la existencia o no de aguas subterráneas y por ende de acuífero. Tomará el valor cero cuando no exista acuífero y un valor a determinar cuando sí exista.

Vulnerabilidad intrínseca del acuífero (V_{ij})

Aglutina todas las variables intrínsecas del sistema que condicionan la facilidad que un contaminante universal presenta para

acceder a las aguas subterráneas. Concretamente, para el caso de la Plana de Castellón se han aplicado los métodos DRASTIC y GOD. A la vulnerabilidad mínima se le asigna un valor de 1. Este parámetro es independiente de la presencia natural de mercurio en la formación acuífera.

Factor presencia natural de mercurio en la formación acuífera (Ne_{ij})

Refleja la componente natural del origen del mercurio en la Plana de Castellón. Las formaciones acuíferas de borde presentes en la mitad meridional del acuífero de la Plana están constituidas por materiales triásicos en facies Buntsandstein y Muschelkalk, y presentan abundantes indicios mineros de Ba-Hg-Co-Cu (IGME, 1973), mientras que en los acuíferos de borde en la mitad septentrional del mismo predominan los materiales cretácicos y jurásicos. Esta polaridad litoestratigráfica condiciona de manera significativa el origen de los sedimentos pliocuaternarios continentales de relleno que componen el acuífero, pues los acuíferos de borde de la mitad meridional de la Plana constituyen el área fuente de los sedimentos que rellenan la cuenca en este sector acuífero (Robles *et al.*, 1991). Por consiguiente, el factor presencia natural de mercurio en la formación acuífera (Ne_{ij}) tomará un valor positivo en las celdas donde los sedimentos procedan de un área fuente con mineralizaciones de mercurio y tendrá un valor nulo cuando no existan mineralizaciones con mercurio en su área fuente.

Los valores que se proponen para los factores atenuantes y potenciadores en los dos apartados siguientes, se basan en los resultados obtenidos en el citado informe inédito de la Universitat Jaume I de Castellón, en el que se realizan una serie de ensayos de

adsorción, tipo batch, en los suelos con mayor representación en la mitad Sur de la Plana, a fin de estudiar la posible afección de las aguas subterráneas por el riego de suelos con agua con concentraciones anómalas de mercurio y la posible movilización a través del suelo del mercurio depositado en vertederos.

Factores potenciadores de la contaminación por mercurio (α_{ij} y δ_{ij})

Dependen de las circunstancias que pueden potenciar la contaminación de las aguas subterráneas por mercurio. Dichas circunstancias serán aquellas que dificulten la adsorción o retención del mercurio procedente de vertidos potenciales por los materiales del acuífero y las que produzcan un efecto de desorción y movilización del mercurio desde el suelo o desde la matriz del acuífero. α_{ij} actúa sobre la componente antrópica mientras que δ_{ij} lo hace sobre la natural.

Como ambos factores intervienen en la fórmula como múltiplos de sus respectivas componentes, su valor ha de ser superior a 1 con el fin de que amplifique el factor de riesgo. Los condicionantes de (α_{ij} y δ_{ij}) son:

- Aporte de materia orgánica, como por ejemplo vertidos de aguas residuales que permita la metilización del mercurio (metil y dimetil mercurio como compuestos altamente móviles). Se considera como situación de mayor potenciación la siguiente:

Materia orgánica > 5 g C_{org} /kg, si pH>6 y %arcilla<50% ó vertidos con DBO5 >300 mg/L y pH>6.

- Vertidos con pH menor que 2. En medios altamente ácidos todo el mercurio para a disolución.

- Vertidos con pH muy alcalino >10 .
- Vertidos o retornos de riego con concentraciones de cloruros superiores a 350 mg/L. La retención o adsorción del Hg por la formación se minimiza para dicha concentración de Cl^- si las arcillas $< 50\%$ y $C_{\text{org}}/\text{kg} < 5 \text{ g/kg}$. Este mismo criterio es aplicable para las zonas con intrusión salina.

Estos condicionantes, válidos tanto para la componente natural como la antrópica, surgen de la afinidad del mercurio para formar complejos y compuestos de alta movilidad con materia orgánica, cloruro, y la desorción del mercurio favorecida por $\text{pH} > 10$ o $\text{pH} < 2$, y por la presencia de altas concentraciones de sales disueltas.

Sin embargo para el caso concreto de la potenciación de la componente natural (δ_{ij}), se ha determinado a lo largo del proyecto que la mayor parte del mercurio en las aguas subterráneas puede tener relación con partículas coloidales, y que dicha presencia puede favorecerse por el régimen de explotación. De acuerdo con esta hipótesis, caudales de bombeo prolongados superiores a 33 L/s, en algunos de los pozos afectados y en zonas donde coexisten muchos pozos bombeando simultáneamente (zona de la Rambleta), pueden provocar la removilización de dichas partículas. En algunos pozos, que captan los acuíferos triásicos de borde, esta misma circunstancia se produce con caudales de bombeo prolongados, superiores a 60 L/s.

Si coinciden varias de estas circunstancias en la misma celda, se realizará $\sum \alpha_{ij}$ y $\sum \delta_{ij}$ y si no se da ninguna entonces su valor será 1, cuyo significado es la inexistencia de factor potenciador.

Factores atenuantes de la contaminación por mercurio (β_{ij} y ϵ_{ij})

Producen el efecto contrario al de los factores potenciadores, es decir, favorecen la retención o adsorción del mercurio por el suelo o los materiales del acuífero. El principal mecanismo atenuante de la contaminación por mercurio es la adsorción por las arcillas, por lo tanto, este factor será función de la fracción arcillosa existente en el suelo. Al igual que los factores potenciadores, pueden actuar tanto en la componente antrópica (β_{ij}) como en la natural (ϵ_{ij}). Su valor debe estar comprendido entre 0 y 1, para que actúe disminuyendo el factor de riesgo. Se han definido los siguientes intervalos en función del porcentaje de arcillas en el suelo, y teniendo en cuenta los ensayos de adsorción de mercurio en suelos de la Plana de Castellón llevados a cabo por la Universidad Jaume I de Castellón (UJI, 1999), en el citado informe inédito :

- Si la fracción arcillosa del suelo es >50%, la retención de mercurio por el suelo, o la matriz del acuífero está próxima al 100%, por lo que el valor de β_{ij} y ϵ_{ij} debe ser próximo a cero.

Aplicación y calibrado del método

El acuífero de la Plana de Castellón es un lugar, a priori, idóneo para ensayar un método paramétrico de evaluación del riesgo de contaminación por metales pesados, más concretamente por mercurio,

pues una vez se obtenga un índice de riesgo (F_{rij}) preliminar, se cuenta con un volumen de información suficiente para que éste pueda ser calibrado y acotado por comparación con los valores de mercurio obtenidos en las determinaciones analíticas de aguas subterráneas. De este modo podrá ser ajustado lo máximo posible a la realidad de los datos, fijando los valores de cada uno de los factores ponderadores citados en los apartados anteriores (X, Y, Z, F, D), y los valores de los factores potenciadores y atenuantes del riesgo. Mediante un procedimiento iterativo el objetivo es obtener valores elevados de riesgo en aquellas celdas en las que se conoce la existencia de mercurio en las aguas subterráneas, demostrándose la aplicabilidad de la metodología a la zona de estudio.

11. CONCLUSIONES

A lo largo del desarrollo del proyecto se han puesto de manifiesto una serie de aspectos relacionados tanto con el desarrollo metodológico de la caracterización del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por mercurio como con el origen y transporte de este metal en el acuífero de la Plana de Castellón.

11.1. Aspectos metodológicos

La caracterización y cartografía del riesgo pasa obligadamente por determinar el origen del peligro generador de riesgo, en este caso determinar el origen o fuente del mercurio. Ello se debe a que es distinto abordar el riesgo debido a acciones que implican el vertido en superficie, o considerar que el metal se pueda encontrar incluido de forma natural en el propio acuífero.

En el primer caso la vulnerabilidad específica del acuífero juega un papel primordial, ya que el mecanismo de acceso del metal hasta las aguas subterráneas es el transporte a través de la zona no saturada del acuífero, donde la capacidad de atenuación puede ser suficiente para evitar que llegue hasta la zona saturada, si el espesor es elevado y la proporción de arcillas es superior al 50%.

En el segundo caso, mercurio de origen geogénico, el problema surge al determinar los procesos de removilización del mercurio desde la matriz del acuífero.

El acuífero de la Plana de Castellón, por sus características geológicas, metalogenéticas y de ocupación antrópica permite abordar el problema desde ambas perspectivas. Ello se debe a que en la misma se desarrolla una importante actividad industrial (cerámica, curtidos, pigmentos, etc) en las cuales se utilizan metales pesados de

forma generalizada. Sin embargo, en el entorno del acuífero, en el borde triásico meridional, existen abundantes mineralizaciones hidrotermales de mercurio, que pueden haber llegado hasta la Plana a través del desmantelamiento erosivo de estos materiales, y su posterior sedimentación formando parte del relleno pliocuaternario de la Plana.

Diferenciar el origen del mercurio es por lo tanto complicado, pero imprescindible para poder abordar el problema desde ambas perspectivas y conlleva un trabajo exhaustivo de recopilación de información y campo.

En primer lugar se debe realizar un inventario de focos potencialmente contaminantes: sólidos, líquidos y deposición atmosférica (sólida y líquida) y para ello es necesario conocer en primer lugar el uso del contaminante por los distintos sectores económicos de la zona. En el caso del mercurio en la Plana de Castellón este aspecto es complejo, ya que el mercurio, al igual que otros metales, se utiliza en la elaboración de pigmentos, y estos a su vez se utilizan en una amplia variedad de sectores. Como primera aproximación al problema se hizo una recopilación bibliográfica sobre el uso del mercurio a escala mundial, tratando de identificar los sectores implicados en la Plana de Castellón. Posteriormente se trató de acotar el problema mediante determinaciones analíticas de aguas residuales (urbanas e industriales), suelos y agua de lluvia. El resultado fue identificar una serie de metales con tipos de muestras y sectores industriales concretos, mostrados en las tablas 8.14 y 8.15.

En segundo lugar se debe determinar la afección actual de las aguas subterráneas, comparándola con la afección antigua, si es posible. Para ello se diseñó una red de muestreo de aguas subterráneas, intentando abarcar el mayor espacio posible del acuífero. Al existir estudios precedentes sobre el problema del mercurio y otros

metales pesados en este acuífero, se incrementó la densidad de muestras en las zonas que ya se mostraron afectadas en la década de los años 90, utilizando incluso algunos de los pozos que ya fueron utilizados con anterioridad. El resultado de la primera campaña permitió determinar que las zonas afectadas en los 90 siguen afectadas en la actualidad y que en algunos casos la situación ha empeorado. Pero además quedó patente la aparente aleatoriedad de los pozos afectados dentro de una misma zona. Así, pozos muy próximos y con las mismas características constructivas y bajo condiciones similares de muestreo, aportaban muestras muy distintas con respecto a la concentración de mercurio. Dentro de la primera campaña se tomaron también muestras en pozos del acuífero de borde en la zona de Vall d'Uixó, obteniéndose altas concentraciones de mercurio en pozos aparentemente alejados de focos contaminantes.

A partir de estos resultados analíticos se hizo una selección de pozos en los que realizaron campañas sucesivas de muestreo, con el fin de determinar la evolución de los distintos metales.

El tratamiento de los datos, mediante representación cartográfica superpuesta al inventario de los focos potenciales de contaminación, representaciones gráficas y cálculo de correlación entre todas las especies químicas identificadas, no permitió obtener un resultado concluyente en cuanto al origen del mercurio, ya que ni muestra una relación clara con sectores industriales concretos ni con los puntos de vertido actuales e históricos. Sin embargo el análisis espacial permitió acotar el problema de la contaminación a la mitad meridional de la Plana de Castellón, al sur del río Mijares.

Por estos motivos se buscaron fuentes alternativas de mercurio. La consulta del mapa metalogenético de España resultó de gran ayuda, ya que la sierra del Espadán constituye un distrito metalogenético en el

que una de las sustancias principales es el mercurio. Por ello se realizó un mapa geológico de síntesis, a partir de las cartografías geológicas existentes, incluyendo un detallado mapa del cuaternario de la Plana. Al superponer la geología con los pozos afectados por mercurio se observó que todos se encuentran relacionados con sedimentos cuyo origen se encuentra en el área fuente de la Sierra de Espadán, por lo que se planteó la posibilidad de que esta fuese la fuente de mercurio.

Con el fin de intentar determinar la especie de mercurio que aparece en las aguas subterráneas, se seleccionaron los pozos con mayores concentraciones en este metal, tomándose varias muestras que fueron sometidas a distintos procedimientos de conservación y tratamiento. De este modo se hicieron combinaciones de los procesos de filtrado-no filtrado, acidificación-no acidificación, conservación en envases de vidrio y plástico. Los resultados obtenidos indican que el mercurio no se encuentra en fases disueltas, ni queda retenido en los filtros de 0,45 micras. Por lo tanto al mercurio se le atribuye un origen ligado a partículas coloidales.

Por último, y para proceder a la caracterización y cartografía de riesgo, se diseñaron dos hipótesis sobre el origen del mercurio, una relacionada con los vertidos y actividades industriales, y otra relacionada con un origen natural y removilización provocada por bombeos intensivos.

En la primera se superpuso la información del mapa de puntos potencialmente contaminantes con el mapa de vulnerabilidad intrínseca del acuífero frente a la contaminación, elaborada a tal efecto mediante el método DRASTIC. Con antelación, se hizo una valoración de la posibilidad de presencia de mercurio en los residuos vertidos.

En la segunda hipótesis se superpuso la información del mapa geológico (mapa del cuaternario) y las zonas donde se ha detectado

una explotación intensiva del acuífero (mapas de piezometría y de contenido en cloruros).

Los mapas resultantes fueron calibrados con la distribución de pozos afectados por la presencia de mercurio. A la vista de los mismos se aprecia un mejor ajuste en el mapa creado utilizando la segunda hipótesis de trabajo, por lo que se considera ésta como la más probable.

11.2. Aspectos relacionados con el origen y transporte del mercurio

Como se ha indicado en el apartado anterior, se diseñaron dos hipótesis de trabajo, que permitiesen realizar una cartografía de riesgo de contaminación.

✓ Hipótesis 1. Vertidos.

Habitualmente se considera que las actividades antrópicas son las generadoras de riesgo en relación con la contaminación de aguas subterráneas. En el caso de la Plana de Castellón se consiguió identificar una serie de metales con actividades y vertidos concretos. Tal fue el caso de Zn, Cr, y Ni (curtidos, cerámica, galvanizados). Sin embargo en el caso del mercurio no se pudo determinar un origen certero, ya que no aparece en ninguna de las muestras de aguas residuales ni lixiviados tomadas en este proyecto. Únicamente aparece en análisis realizados en trabajos previos, en relación con aguas residuales en la depuradora de Vall d'Uixó, en los lixiviados del vertedero de Vall d'Uixó, en un depósito de colas en Moncófar.

Pero en caso de que la aparición de este metal estuviese relacionado con el vertido de residuos, el acceso hasta la zona saturada se ve dificultado por el espesor y la litología de la zona no saturada, más teniendo en cuenta los ensayos de retención de Hg en el suelo realizados por la Universidad Jaume I de Castellón (prácticamente el 100% de retención en suelos con una arcillosidad del orden del 50% bajo pH casi neutros). Así en la zona más afectada (la Rambleta), un hipotético vertido líquido o lixiviado, debe atravesar un espesor de zona no saturada predominantemente arcillosa de entre 30 y 40 metros, lo cual se considera muy improbable. Por ello sería necesaria la existencia de vertidos directos a las aguas subterráneas (inyecciones), las cuales se debería producir casi de manera continua. Contra esta última posibilidad se puede esgrimir la aparición de pozos contaminados en los propios acuíferos de borde, en zonas alejadas de la Rambleta, como es el caso de los pozos de Miramar, Corral Blanc y Montalar, o pozos afectados en el propio acuífero de la Plana pero en puntos dispersos, como los de las zonas de Chilches, Betxí y Villarreal. Además la distribución del mercurio no sigue la pauta de una pluma contaminante, ya que pozos muy próximos, con las mismas características constructivas en unos casos presentan mercurio, en otros casos no y en caso de presentarlo las concentraciones son muy distintas.

Por lo tanto la valoración de esta hipótesis de trabajo se considera como poco probable.

✓ **Hipótesis 2. Mercurio natural removilizado por bombeos.**

En este caso, los criterios que llevaron a considerar esta posibilidad fueron: presencia de mineralizaciones de mercurio en los materiales triásicos del borde sur del acuífero, coincidencia espacial de los pozos afectados con los materiales de relleno cuaternario procedente del Trías mineralizado, ausencia de pozos afectados en la mitad norte de la Plana, y la presencia de pozos afectados por la presencia de mercurio en los acuíferos triásicos de borde.

El principal problema de esta hipótesis reside en determinar el mecanismo que provoca la disolución del mercurio, ya que se supone que se encuentra en forma de sulfuro de mercurio (como en las mineralizaciones de origen), y bajo las condiciones de pH, y Eh reinantes en el acuífero, este no debería disolverse.

Sin embargo, la solución a este problema se encontró al realizar distintas pruebas en las muestras tomadas en los pozos más afectados, tanto en el acuífero de la Plana (Unión Agrícola) como en los acuíferos de borde (Corral Blanc, Miramar y Montalar). En las mismas se llegó a la conclusión de que el mercurio se encuentra en forma de partículas de tamaño coloidal, no retenidas por los filtros de 0,45 micras. Es decir, no se ha solubilizado, sino que se encuentra suspendido en el agua.

El mecanismo que provoca la aparición de mercurio solo en algunos de los pozos de la Plana estaría, en tal caso, relacionado con el régimen de bombeo, de manera que las zonas más afectadas se encuentran asociadas a sectores del acuífero sometidos a un régimen intensivo de bombeos, como es el caso de la Rambleta.

Por ello, en esta hipótesis se considera como factor de peligrosidad antrópica, las altas tasas de bombeo, solo en zonas del acuífero donde los materiales cuaternarios proceden del área fuente triásica, es decir en la mitad sur de la Plana. Las zonas de sometidas a mayores tasas de bombeo se han identificado mediante los mapas de piezometría de sucesivos años, y mediante los mapas de isocontenido en cloruros, ya que en las mismas se induce intrusión marina. El límite de riesgo alto se ha establecido en la isopieza de cota de 0 m s.n.m. de mayor extensión en los últimos 10 años, así como la de isocontenido en cloruros de 300 mg/L.

11.3. Recomendaciones

En vista de los resultados obtenidos, se considera como la más aceptable la hipótesis de mercurio natural removilizado antrópicamente por extracciones.

Hay que considerar como zonas de riesgo de contaminación por mercurio, toda la mitad sur del acuífero de la Plana de Castellón, pero en mayor medida la franja comprendida entre Chilches y el sur de Villarreal y en concreto el sector de la Rambleta y el sur de Nules.

También se deben tener en cuenta como zonas de riesgo los acuíferos triásicos de borde, tanto los constituidos por materiales del Buntsandstein como los del Muschelkalk

En estas zonas debería hacerse un control de las tasas de bombeo ya que se ha visto que bombeos prolongados (10 h) con caudales superiores a s 30 L/s podrían estar relacionados con la aparición de mercurio.

Otro aspecto que debería ser estudiado en profundidad es el relacionado con la biodisponibilidad del mercurio encontrado, sobre todo en relación con los cultivos regados con esta agua, y con la ingestión del mismo por seres humanos.

12. BIBLIOGRAFÍA

Aller, L., Bennet, T., Lehr, J.H., Petty, R.J. and Hackett, G., (1987). DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeological setting. U.S. EPA /600/2-87-036: 1-445. Oklahoma.

Aucejo, A., Ferrer, J., Gabaldón, C., Marzal, P. y Seco, A., (1997). Diagnosis of boron, fluorine, lead, níquel y zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, 94: 349-360.

Ayuntamiento de Onda (WWW). Página Web del ayuntamiento de Onda: www.ondaweb.info.

Barringer, J.L., Szabo, Z., Kauffman, L.J., Barringer, T.H., Stackelberg, P.E., Ivahnenko, T., Rajagopalan, S. y Krabbenhoft, D.P., (2004). Mercury concentrations in water from an unconfined aquifer system, New Jersey coastal plain. *Science of the Total Environment*. 2004.

Barrow, N.J., Cox, V.C., (1992). The effect of pH and chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. *Journal of Soil Science*. 43: 295-304.

Barrow, N.J., Cox, V.C., (1992 b). The effect of pH and chloride concentration on mercury sorption. II. By a soil. *Journal of Soil Science*. 43: 305-312.

Biester, H., Müller, G. and Schöler, H.F., (2002). Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *The Science of the Total Environment*. 284 (2002) 191-203.

Cala Rivero, V., (1995). Dinámica de metales pesados en suelos. Contaminación y depuración de suelos. Instituto Tecnológico Geominero de España. 49-57.

Cala Rivero, V., (1998). Comportamiento de los metales pesados en suelos. Terceras jornadas sobre suelos contaminados. Centro de publicaciones Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente. ISBN: 84-8320-065-1.

Carballo, E., (1995). Estudio Acuífero Raigón. INYPSA. Informe final. PRENADER. Uruguay, 1995.

Carbonell, A., (1993). Groundwater vulnerability assessment: predicting relative contamination potential under conditions of uncertainty. National Research Council. National Academy Press: 1-204. Washington D.C.

Carbonell, M., Navarro, A. y Borrell, J., (2004). Contaminación por metales pesados e intrusión marina en el margen NE del delta del río Foix (Barcelona). *Boletín Geológico y Minero*. 115 (1): 57-72.

CEDEX, (1980). Estudio y plan director de las plantas depuradoras municipales. Diagnósis preliminar. Cuenca del Júcar. Provincia de Castellón. Volumen I-VIII. CEDEX. Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo. 1980. Informe inédito.

CHJ, (1998). Análisis previo de la situación de las zonas afectadas por la incorporación de mercurio a las aguas subterráneas, en los municipios de Vall d'Uxó y Moncofar. Teyge, S.A. para la Confederación Hidrográfica del Júcar. 1998. Informe inédito. 15 pp.

CHJ, (2005). Informe sobre el Balance del año hidrológico 2004-2005. Confederación Hidrográfica del Júcar. Oficina de Planificación Hidrológica. Área de explotación-SAIH.

Chuan, M.C., Shu, Y. y Liu, J.C., (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution*. 90: 543-556.

Craw, D. Potential anthropogenic mobilisation of mercury and arsenic from soils on mineralised rock, Northland, New Zealand., (2005). *Journal of Environmental Management*. 74: 283-292.

Custodio, E., (1995). Consideraciones sobre el concepto de vulnerabilidad de los acuíferos a la polución. II Seminario Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Actas: 99-122. San Miguel de Tucumán.

Delos, A., (2007). Colloid and colloid-borne radionuclide migration in groundwaters. Tesis doctoral. UPC ETCG. Programa de Ingeniería del Terreno.

Duffus, J. H., (2002). "Heavy metals"- a meaningless term?. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5: 793-807.

EPA, (1997). Fate and transport of mercury in the environment. Office of Air Quality Planning and Standards & Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Mercury study report to Congress. Volume III. 376 pp.

Escrig, I., Giménez, E., Morell, I. y López, F.J., (1993). Estudio sobre la relación entre el contenido de metales pesados (Cd, Co y Pb) y la salinización en las aguas subterráneas de la Plana de Castellón. Aplicación de análisis de componentes principales (A.C.P.). *Hidrogeología*, 19-34.

Escrig, I. y Morell, I., (1996). Origen y comportamiento de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en el Subsistema Acuífero de la Plana de Castellón. *Estudios geológicos*, 52: 259-268.

FACSA, (1999). La gestión de las aguas residuales en los municipios pequeños de la provincia de castellón. Fernando Marcos Sanz. Departamento de depuración de aguas de FACSA.

Fos Claver, S. Y Vitoria Miñana, I., (1999). Concentraciones de plomo, cadmio, cromo, mercurio y selenio en agua potable de la Comunidad Valenciana. *Tecnología del Agua*. 194: 37-46.

Foster, S., (1987). Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution, risk and protection strategy. *TNO Comm. on Hydrog. Research. Proceed. and information*. 38: 69-86. The Hague

Foster e Hirata, (1991). Determinación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, una metodología basada en datos existentes. Segunda edición revisada. CEPIS-OPS-OMS. Perú, 1991.

Gaona Martínez, X., (2004). El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. Tesis doctoral. Unitat de Química Analítica. Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 2004. 139 pp.

Generalitat Valenciana, (1997). Collectors genrals i estació depuradora d'aigües residuals d'Onda, Betxí i Vila-real. Sanejament d'Aigües.

Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports. Generalitat Valenciana. 1997.

Generalitat Valenciana, (2002). La entidad de saneamiento invierte 2'9 millones de euros en la explotación de la depuradora de Onda, Betxí, Vila-real, cuyo rendimiento alcanza el 97 por ciento de efectividad. Nota de prensa del 05-10-2002 del Sanejament d'Aigües. Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports. Generalitat Valenciana.

Generalitat Valenciana, (2004). Catálogo de depuradoras. Sanejament d'Aigües. Generalitat Valenciana. 2004.

Giménez, E., (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis doctoral. Universidad de Granada. 449 pp.

González Huecas, C., Moreno Merino, L., Martín Gómez, M.C., López Fernández, G. y López LaFuente, A., (2003). Estudio de la influencia de los suelos contaminados por metales pesados en las aguas naturales. *Anal. Real Acad. Farm.*, 69: 451-477.

Grassi, S. and Netti, R., (2000). Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany- Italy). *Journal of Hidrology*. 237: 198-211.

Higuera, P. Y Oyarzun, R. Mineralogía y geoquímica ambiental. http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema00_Intro.htm

IGME, (1997). Informe de recuperación de Acuíferos. Inédito.

IGME, (2006). Informe final del proyecto: Tomografía Geoeléctrica. Desarrollo para la caracterización de acuíferos. Programas nacionales REN2002-04538-C02-01. REN2002-04538-C02-02. Inédito. Centro de Documentación del IGME.

Instituto Anatómico Forense de Valencia de la Subsecretaría de Justicia de la Conselleria de Bienestar Social de la Generalitat Valenciana y Departamento de Medicina Preventiva, Bromatología, Toxicología y Medicina Legal de la Unitat Docent de Medicina Legal, (1998). Informe ecotoxicológico sobre el origen de los niveles detectados de diversos contaminantes en el agua que abastece a la planta desalinizadora de Moncofar. Inédito.

Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana. Sección de Biología. Laboratorio de Ecotoxicología, (2002). Informe ecotoxicológico sobre la situación medioambiental del cauce del río Belcaire. Inédito.

Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana. Sección de Biología. Laboratorio de Ecotoxicología, (2006). Informe ecotoxicológico sobre el estado del vertedero municipal de Vall d'Uixo. Inédito.

ITGE, (1988). Las aguas subterráneas en la Comunidad Valenciana. Uso, calidad y perspectivas de utilización. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.

ITGE, (1990). Estudio piloto del comportamiento de los metales pesados en la contaminación de las aguas subterráneas en la Plana de Castellón (Castellón). Vol. I-V. ITGE. 1990. Informe inédito.

ITGE-DPC, (1990). Proyecto para la evaluación de la garantía de abastecimiento a núcleos urbanos con agua subterránea en la provincia de Castellón. Tomos I-XVIII. ITGE y Diputación Provincial de Castellón. Diciembre de 1990. Informe inédito.

ITGE-Generalitat Valenciana, (1991). Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano. Situación actual, tendencias y medidas correctoras. Vol. I-III. ITGE y Conselleria d'Indústria, Comerç i Turisme de la Generalitat Valenciana. 1991. Informe inédito.

Jonasson I.R., Boyle, R.W., (1979) Effects of Mercury in the Canadian Environment (1979) NRCC No.16739. p.32

Klaassen C., (1991). Metales pesados y antagonistas de los metales pesados. In: Goodman A, Rall T, Niess A, Taylor P. eds. Las bases farmacológicas de la terapéutica. 8 ed. México: Médica Panamericana, 1991: 1543-6.

Lacerda, L.D., de Souza, M y Ribeiro, M.G., (2003). The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Foresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*. 129: 247-255.

MacLeod, C.L., Borcsik, M.P. y Jaffé, P.R., (1996). Effect of infiltrating solutions on the desorption of mercury from aquifer sediments. *Environmental Technology*. Vol. 17 : 465-475.

MAYASA, (2001). Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio.

Mendoza, J.L., Navarro, A., Viladevall, M. y Doménech, L.M., (2005). Caracterización y tratamiento térmico de suelos contaminados por mercurio. VI Simposio del Agua en Andalucía. IGME. pp: 1077-1088.

Miretzky, P. Bisinoti, M.C. y Jardim, W.F., (2005). Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*. www.elsevier.com/locate/chemosphere.

Morell, I., y Hernández, F., (2000). El agua en Castellón. Un reto para el siglo XXI. Castellón de la Plana: Ed. Publicaciones de la Universitat Jaume I, D.L. 2000. 538 pp. ISBN 84-8021-333-7.

Murphy, E.A., Dooley, J., Windom, H.L., y Smith, R.G., (1994). Mercury species in potable ground water in southern New Jersey. *Water, Air Soil Pollution*. 78 : 61-72.

OECD, (1994). Mercury, Background and national experience with reducing risk; Risk Reduction Monograph No. 4. Paris: Environment Directorate, OECD.

Powell, K. J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajna, T., Hefter, G., Sjöberg, S. y Wanner, H., (2005). Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺-Cl-, OH-, CO₃²⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ aqueous system (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, (4): 739-800.

Protano, G., Riccobono, F. y Sabatini, G., (2000). Does salt water intrusion constitute a mercury contamination risk for coastal fresh water aquifers?. *Environmental Pollution*. 110:451-458.

Rodríguez Alonso, M.J., (Inédito). "Análisis y formas de combinación de mercurio en el carbón". Memoria de doctorado. Instituto Nacional del Carbón. Universidad de Oviedo.

Romero Pena, M.P., (Inédito). "Balance de Elementos en el ciclo de Combustión de una Central Térmica de Carbón". Memoria de doctorado. Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela .1993.

Rubio, F.M.; Plata, J.L.; Navas, J., (2003). Ensayo con sondeos de resonancia magnética en un acuífero costero de la Provincia de Castellón. Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos. IGME. Madrid. 169-176.

Sahuquillo Herráiz, A., (1981). Vertidos de aguas residuales procedentes de la industria cerámica en el acuífero de la Plana de Castellón. Jornadas sobre análisis y evolución de la contaminación de las aguas subterráneas en España. Barcelona. 19-23 octubre de 1981. pp: 409-411.

Schöndorf, T., Egli, M., Biester, H., Mailahn, W. y Rotard, W. (1999). Distribution, bioavailability and speciation of mercury in contaminated soil and groundwater of a former wood impregnation plant. Mercury contaminated sites. *Characterization, risk assessment and remediation*. 181-206.

Schuster, E., (1991). The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – A review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution*, 56: 667-680.

Stolzberg, T., Stanforth, R. y Nichols, D., (1986). Potential health effects of mercury in water supply wells. Management and Operation. *Journal AWWA*. January 1986: 45-48.

Stumm, W. y Morgan, J.J., (1981). Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, Ed. 767 pp. ISBN 0-471-04831-3.

Tritlla, J., (1994). Geología y metalogenia de las mineralizaciones de Ba-Hg de la Sierra de Espadán (provincia de Castellón). Resumen tesis doctoral. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 17. pp: 245-246.

Tritlla, J. y Solé, J., (1999). A newly dated Cretaceous hydrothermal event in the Iberian Ranges (Easter Spain) and its significance within the Mesozoic thermal history in the Iberian Peninsula. *Ore Geology Reviews* 15: 243-259. Elsevier.

Tuñón, J.; Morell, I. y Ferriols, N.S., (1999). Observaciones prácticas sobre el cálculo del balance de agua en el suelo. Estudios de la zona no saturada del suelo. Eds. R.Muñoz-Carpena, A.Ritter, C.Tascón. ICIA. Tenerife. 45-51.

Turner, R.R. y G.R. Southworth, G.R., (1999). Mercury-Contaminated industrial and mining sites in North America: an overview with selected case studies. Capítulo I.4. Mercury Contaminated Sites-Characterization, Risk Assessment and Remediation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

UJI, (1999). Estudio sobre la presencia de metales pesados en el sector meridional del acuífero de la Plana de Castellón. Informe de 242 págs. Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Departamento de Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I. Enero 1999. Informe inédito.

UN, (2002). Global mercury assessment. Dependencia de Productos Químicos de la División de Tecnología, Industria y Economía del PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). Diciembre 2002.

Volke Sepúlveda, T., Velasco Trejo, A. y de la Rosa Pérez, D., (2005). Suelos contaminados por metales pesados y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Instituto Nacional de Ecología. México. 144 pp.

Yamamoto, M., (1996). Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere*. Vol. 32. (6): 1217-1224.

Yin y., Allen, h.e., li,Y, huang, c.p and Sanders, p.f. (1996). Adsorption of Mercury (II) by Soil : Effect of pH, Chloride, and Organic Matter. *J. Environ. Qual.* 25: 837-844.

Yin, Y., Allen, H.E. y Huang, C.P., (1997). Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol.* 31: 496-503.