

El origen del mercurio presente en el acuífero costero de la plana de Castellón (este de España)

J. López Gutiérrez⁽¹⁾, O. García Menéndez⁽²⁾ y B. J. Ballesteros Navarro⁽²⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España. C/ Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid
j.lopezgu@igme.es

(2) Instituto Geológico y Minero de España. C/ Cirilo Amorós, 42. 46004 Valencia
o.garcia@igme.es; b.ballesteros@igme.es

RESUMEN

La presencia de mercurio en el acuífero costero de la Plana de Castellón, detectada en la segunda mitad de la década de los años 90 con concentraciones entre 5 y 12 $\mu\text{g/L}$, ha sido atribuida a un origen antrópico por diferentes autores, aunque sin identificar sus focos ni actividades contaminantes. La investigación que da lugar a este artículo se ha abordado con el fin de corroborar o no dicha hipótesis. En ella, sobre la base de un amplio dispositivo de muestreo de aguas subterráneas, suelos, agua de lluvia y aguas residuales, así como de un exhaustivo inventario de posibles fuentes antrópicas y naturales de mercurio, se han integrado los datos obtenidos dentro del contexto geológico y metalogénico de los sedimentos pliocuaternarios que configuran el acuífero, así como de las formaciones mesozoicas de borde. Los resultados permiten desarrollar una nueva hipótesis fundada en el origen natural del mercurio, si bien su remoción sí parece estar relacionada con acciones antrópicas, en concreto con la explotación intensiva de las aguas subterráneas.

Palabras clave: aguas subterráneas, contaminación, mercurio, metales pesados, Plana de Castellón

The origins of mercury found in the coastal aquifer of La Plana de Castellón (Eastern Spain)

ABSTRACT

Mercury was detected in the Plio-Quaternary detrital coastal aquifer of La Plana de Castellón in the second half of the 1990's in the area of Nules-Moncofar-Vall d'Uixó at concentrations of between 5 and 12 $\mu\text{g/L}$ according to groundwater analysis. The most reliable hypothesis pointed originally to an anthropic origin, although no precise sources were identified. This paper describes the results of investigation undertaken by the Geological Survey of Spain (IGME) to either corroborate or reject this hypothesis. A wide sampling array was set up to collect groundwater, sediments, wastewaters and rainwater together with an exhaustive inventory of possible anthropic and natural sources of mercurial contamination. All these data were integrated into the geological and metallogenic context of the Plio-Quaternary sediments of the aquifer and the Mesozoic formations of its rim. The results have led us to arrive at a new hypothesis that points to a geogenic origin for the mercury, although its mobilisation would still appear to be related to the intensive human exploitation of the groundwater in the area.

Key words: groundwater, heavy metals, mercury, Plana de Castellón, pollution

Introducción

Este artículo expone parte de los trabajos llevados a cabo por los autores entre los años 2003 a 2006 en el acuífero de la Plana de Castellón dentro de un proyecto de investigación del IGME (López Gutiérrez *et al.*, 2007), a lo largo del cual se han desarrollado dos hipótesis sobre el origen de Hg en sus aguas subterráneas: uno antropogénico y otro de carácter geogénico o natural. La primera de ellas se relaciona con la actividad industrial realizada sobre el acuífero, mientras que la segunda establece un nexo directo con las mineralizaciones de mercurio existentes en los materiales triásicos que orlan, por el oeste, la mitad meri-

dional del sistema hidrogeológico. Este artículo expone y valora ambas hipótesis de acuerdo con datos analíticos obtenidos en muestras de aguas subterráneas, suelos, aguas residuales y agua de lluvia, cuyos resultados son contrastados con las características y localización de las actividades potencialmente contaminantes.

Antecedentes

La Plana de Castellón configura un territorio de economía pujante que conjuga la agricultura, dedicada esencialmente al cultivo de cítricos, la industria,

donde destaca el sector cerámico -con cerca del 85 % de la producción total de España, segundo país mundial- y el sector químico, con importantes fábricas de aceites esenciales, productos químicos, orgánicos, fitosanitarios y abonos. Dichas actividades se completan con una industria agroalimentaria y un sector de servicios muy desarrollado. El esquema económico descrito necesita del concurso de los recursos hídricos subterráneos, que se hacen imprescindibles para su sostenimiento. Así, los bombeos realizados en el acuífero, si bien han descendido hasta los 134,23 hm³/a (Estrela *et al.*, 2004) en los últimos años con la implantación de sistemas de riego localizado, llegaron a alcanzar un volumen próximo a los 201 hm³/a en los años ochenta, de los que 32 hm³/a se destinaban a abastecimiento urbano, 11 hm³/a a uso industrial, 158 hm³/a a riego y 0,44 hm³/a a uso ganadero (López Geta *et al.*, 1988).

Dentro de este contexto, la presencia de Hg en el acuífero de la Plana de Castellón se puso de manifiesto en abril de 1998, durante las pruebas de puesta en marcha del pozo destinado a abastecer la planta de ósmosis inversa de Moncófar. En el agua extraída se alcanzaron valores de 0,8 µg/L a 5 µg/L (CHJ, 1998), por lo que, en consecuencia, la Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ), por un lado, y la empresa gestora de las aguas en la Plana de Castellón FACSA junto con la Universidad Jaume I de Castellón, por otro, procedieron a caracterizar el fenómeno e intentar establecer su origen (CHJ, 1998; Morell Evangelista *et al.*, 1999). Los resultados evidenciaron una compleja distribución geográfica del Hg, aunque se constató que la contaminación quedaba restringida al sector sur de la Plana, con la zona de La Rambleta como la más afectada (NE de Vall de Uxó), además de otros cinco puntos situados en las zona de Montalar-Corral Blanc (S de Vall de Uxó) y en los municipios de Chilches, Almenara y Villavieja. También determinó que ésta afectaba tanto al acuífero detrítico pliocuaternario como a los materiales triásicos de borde, con valores de mercurio disuelto en el agua subterránea entre 1 µg/L y 5 µg/L. En todos los casos su origen se atribuyó a fuentes antrópicas, aunque no se pudo identificar de forma fehaciente ni los focos ni las actividades generadoras.

Encuadre geológico y metalogénico

La Plana de Castellón ocupa una llanura costera al sureste de la provincia de Castellón, resultante de la colmatación de la cuenca neógena-cuaternaria situada en la confluencia de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica con la Cordillera Costero-Catalana,

cuyas formaciones geológicas circundantes abarcan desde la base del Mesozoico hasta el Terciario (figura 1.a). El triásico se presenta en facies germánicas (Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper) en el dominio de la Sierra de Espadán, mientras que el Jurásico y el Cretácico, básicamente de naturaleza carbonatada, afloran de forma dispersa en el Macizo del Desierto de las Palmas, al norte, y en los alrededores de Onda, al oeste. El Terciario, ligado al sistema de fosas mediterráneas, abarca la totalidad del periodo Neógeno y aflora en el límite del sector centro-septentrional donde constituye la base del relleno pliocuaternario en algunos sectores.

Los materiales de relleno de la cuenca, donde se instala el acuífero de la Plana de Castellón, están formados por sedimentos neógenos y cuaternarios poligénicos, continentales, litorales y mixtos, coronados por un suave glacis que se prolonga hacia la actual línea de costa. Al sur de la línea Onda-Burriana, zona en la que se detecta el problema de contaminación por mercurio, predominan los materiales procedentes de las formaciones triásicas mineralizadas de la Sierra de Espadán, mientras que al norte de dicha alineación los sedimentos pliocuaternarios proceden esencialmente de la denudación de las formaciones jurásicas, cretácicas y terciarias que circundan la depresión por el norte y oeste (figura 1.b).

En cuanto a las características metalogénicas, la existencia de labores mineras en la Sierra de Espadán es conocida desde mediados del siglo XVIII (IGME, 1973). Se distinguen básicamente dos tipos de mineralizaciones en las que destacan los indicios de mercurio relacionados con materiales triásicos (figura 1.a): a) Paragénesis de Co-Hg-Cu-Ba, desarrolladas en las facies Muschelkalk y Buntsandstein y b) Paragénesis de Pb-Zn, cuyo encajante son materiales carbonatados jurásicos y cretácicos. Las mineralizaciones de Hg-Ba, de tipo filoniano hidrotermal (Tritlla, 1994; Tritlla y Solé, 1999), se distribuyen en tres niveles litológicos: "Areniscas del Cañizar" (f. Buntsandstein), "Limos y Areniscas de Eslida" (f. Buntsandstein) y niveles basales de la unidad "Dolomías de Landete" (f. Muschelkalk). En todos los casos la mena principal del Hg es cinabrio pulverulento resultante de la alteración de schwartzita o tetraedrita mercurífera preexistente (sulfosal de Cu, Sb y Hg). Estos metales, de origen profundo, fueron movilizados por aguas de procedencia meteórica sometidas a un alto gradiente geotérmico, que al ascender a través de fallas enraizadas en el basamento se mezclaron con una solución de origen superficial rica en sulfato (Tritlla, 1994; Tritlla y Solé, 1999).

Las anomalías geoquímicas de sedimentos de arroyo en la Sierra del Espadán muestran valores

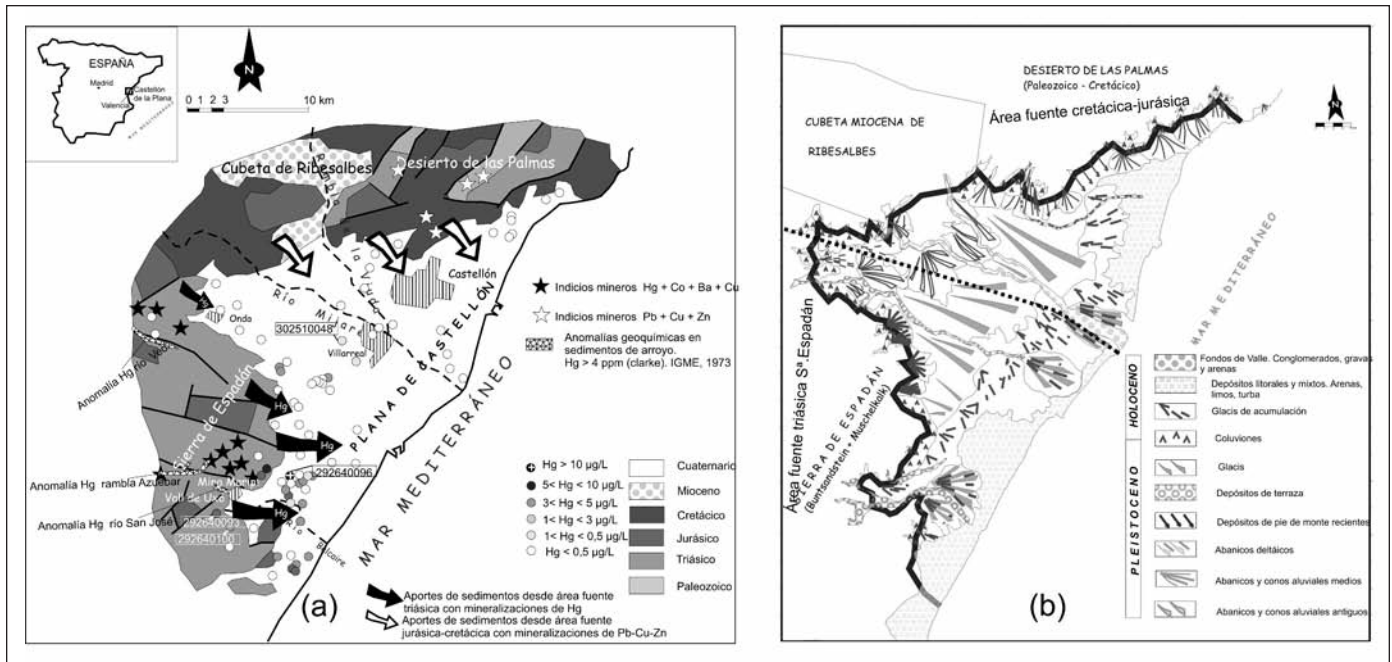


Figura 1. Contexto geológico y metalogénico de la Plana de Castellón y puntos de muestreo de aguas subterráneas con los rangos de valores máximos obtenidos (1.a). Áreas fuente de los sedimentos cuaternarios de la Plana de Castellón: sector norte en formaciones jurásicas y cretácicas, y sector sur en formaciones triásicas (1.b)
 Figure 1. Geological and metallogenetic setting of the Plana de Castellón aquifer and groundwater sampling points showing the highest ranges of values obtained (1.a). Source areas of Quaternary infill sediments: Jurassic and Cretaceous carbonates at the northern edge; Triassic sandstones and limestones to the south (1.b)

superiores al Clarke (IGME, 1973), o fondo geoquímico establecido en 4 ppm de Hg, hasta en 16 ppm en varios sectores (rambla de Azuébar, al sur de dicha localidad y río Veo), y de 6 a 10 ppm en los sedimentos del río San José (figura 1.a) al oeste de Vall d'Uixó. Con estos valores la legislación holandesa en materia de suelos contaminados (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment of Netherlands, 1994) considera un suelo como contaminado, ya que establece en 0,5 ppm de Hg el límite para definirlo como tal, y en 10 ppm de Hg para abordar trabajos de recuperación. Comprobado que en la Sierra del Espadán existe un elevado fondo geoquímico de mercurio, tanto en las formaciones triásicas como en los sedimentos generados por su erosión y transporte, es claro que esta circunstancia debe darse también en los sedimentos detríticos del acuífero pliocuaternario de la Plana cuya roca madre corresponda a formaciones triásicas. En consecuencia, la componente geogénica de aporte de mercurio a las aguas subterráneas se erige como un elemento de especial relevancia, que obligatoriamente debe ser investigado a la hora de explicar el origen de la contaminación.

Características hidrogeológicas

El acuífero de la Plana de Castellón (Masa de Agua Subterránea 080.127 Plana de Castellón), con 464 km² de extensión, ocupa la franja costera comprendida entre Benicasim y Almenara entre el nivel del mar y la cota 130. Responde a un sistema multicapa constituido por cuerpos tabulares y lenticulares métricos de arenas y gravas incluidos en materiales limo-arcillosos, de origen aluvial-coluvial, que conforman el relleno pliocuaternario de la fosa neógena, y cuyo espesor varía entre 50 y 200 metros. El comportamiento hidrodinámico del sistema se asemeja, sin embargo, a un acuífero libre, debido a las interconexiones entre los distintos litosomas y la conexión hidráulica entre los diferentes tramos permeables a través de numerosos pozos ranurados en toda su longitud.

El flujo subterráneo se establece en sentido ONO a ESE, excepto en las zonas de Moncófar y Villarreal-Bechí-Nules (figura 2.a), donde las fuertes extracciones provocan una inversión del gradiente hidráulico y cotas piezométricas bajo el nivel del mar, lo que conlleva problemas localizados de intrusión marina. La relación hídrica con los acuíferos mesozoicos de

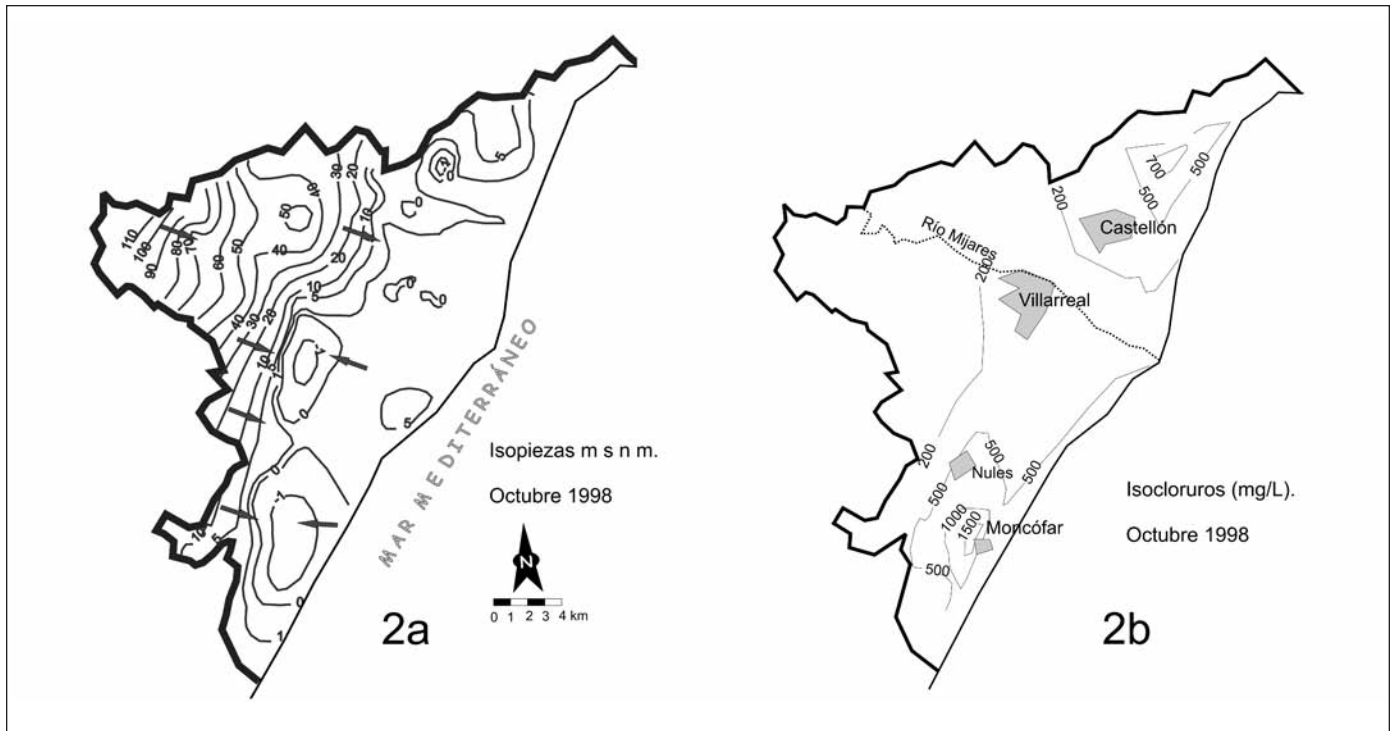


Figura 2. Mapa piezométrico (2.a) y de isoconcentración en ión cloruro del acuífero de la Plana de Castellón (2.b)
 Figure 2. Piezometric map (2.a) and isoconcentrations of chlorides in the Plana de Castellón aquifer (2.b)

borde es abierta con transferencia de recursos hacia la Plana de Castellón. Por su parte, el límite oriental también es abierto y está constituido por el mar Mediterráneo. Los horizontes detríticos más gruesos tienen unas características hidrodinámicas que permiten un rendimiento excelente de las captaciones con transmisividades (T) de 1.500 a 6.000 m²/día, coeficientes de almacenamiento (S) de 5% a 15% y conductividades hidráulicas (K) de 50 a 100 m/día (López Geta *et al.*, 1988).

El agua subterránea en la mitad norte del acuífero presenta facies bicarbonatada-sulfatada cálcica, como consecuencia de las transferencias subterráneas desde las formaciones carbonatadas jurásicas y cretácicas, mientras que en la mitad sur predominan las facies sulfatadas Ca-Mg por los aportes desde los acuíferos triásicos, en cuyas formaciones es frecuente la presencia de evaporitas. Esta composición natural se ve afectada por una intrusión marina puntual en el extremo septentrional del acuífero (zona de Benicassim), con concentraciones de cloruros de 600 mg/L y facies clorurada sódico-cálcica, y en el sector de Moncófar-Nules (río Belcaire-Ramblleta, en el extremo meridional), con concentraciones entre 1.600 y 2.000 mg/L y facies clorurada mixta, coincidiendo este último con una depresión piezométrica

de hasta -4 m s.n.m. En el resto del acuífero, el ión cloruro rara vez supera los 200 mg/L. Por otra parte, las actividades agrícolas han afectado negativamente a la calidad natural de las aguas, y se alcanzan concentraciones de 85 a 120 mg/L de ión nitrato, con máximos de hasta 300 mg/L en el sector de la Ramblleta (López Geta *et al.*, 1988 y datos propios).

Metodología

Inventario de focos potencialmente contaminantes

Con el fin de establecer las fuentes potenciales de metales pesados y diseñar eficientemente la red de muestreo, se realizó un inventario de focos potencialmente contaminantes a partir de datos previos (CHJ, 1998; Instituto Anatómico Forense de Valencia, 1998; Instituto de Medicina Legal, 2002; Instituto de Medicina Legal, 2006; ITGE-DPC, 1990; ITGE-GV, 1991; López Geta *et al.*, 1988; Marcos Sanz, 1999; Morell Evangelista *et al.*, 1999; Nieto *et al.*, 1990; Saneajament d'Aigües, 1997; Saneajament d'Aigües, 2002; Saneajament d'Aigües, 2004; y Sauquillo, 1981), actualizados mediante consultas a comunidades de regantes y sociedades (FACSA, Saneajament

d'Aigües, RECIPLASA), y reconocimientos de campo. La información recabada sobre polígonos industriales, vertederos controlados, incontrolados y clausurados, depuradoras de aguas residuales urbanas e industriales, vertidos de lodos y efluentes de depuradoras, plantas de ósmosis inversa y tramos de barrancos y ríos receptores de vertidos, se plasmaron cartográficamente (figura 3).

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

Entre julio de 2004 y marzo de 2005 se realizó una campaña general de muestreo de aguas subterráneas a lo largo de toda la Plana (85 puntos) que permitió seleccionar las zonas con concentraciones de Hg por encima del límite de detección (0,5 µg/L). En éstas se muestrearon 51 puntos entre julio y noviembre de

2005, de los que 10 correspondían a puntos nuevos (figura 1.a).

La mayor parte de las muestras se obtuvieron en pozos previamente purgados y, cuando esto no fue posible (pozos abandonados o sin instalación), se utilizaron tomamuestras manuales de polietileno. Para su almacenamiento se usaron botellas de 1 L de polietileno en el caso de determinación de elementos mayoritarios, y de 500 mL en el de metales pesados. Las de los metales se acidificaron con ácido nítrico *suprapur* (2 mL/500 mL de muestra) y se determinó, por tanto, la concentración total del metal (disuelto, coloidal y particulado). Con el fin de obtener la fracción de Hg en forma particulada, se duplicaron las muestras y se filtró una de ellas (filtros *Millipore* de 0,45 micras). En 8 casos, se analizaron además los filtros utilizados. En todos los puntos se midió sobre el terreno la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el potencial redox.

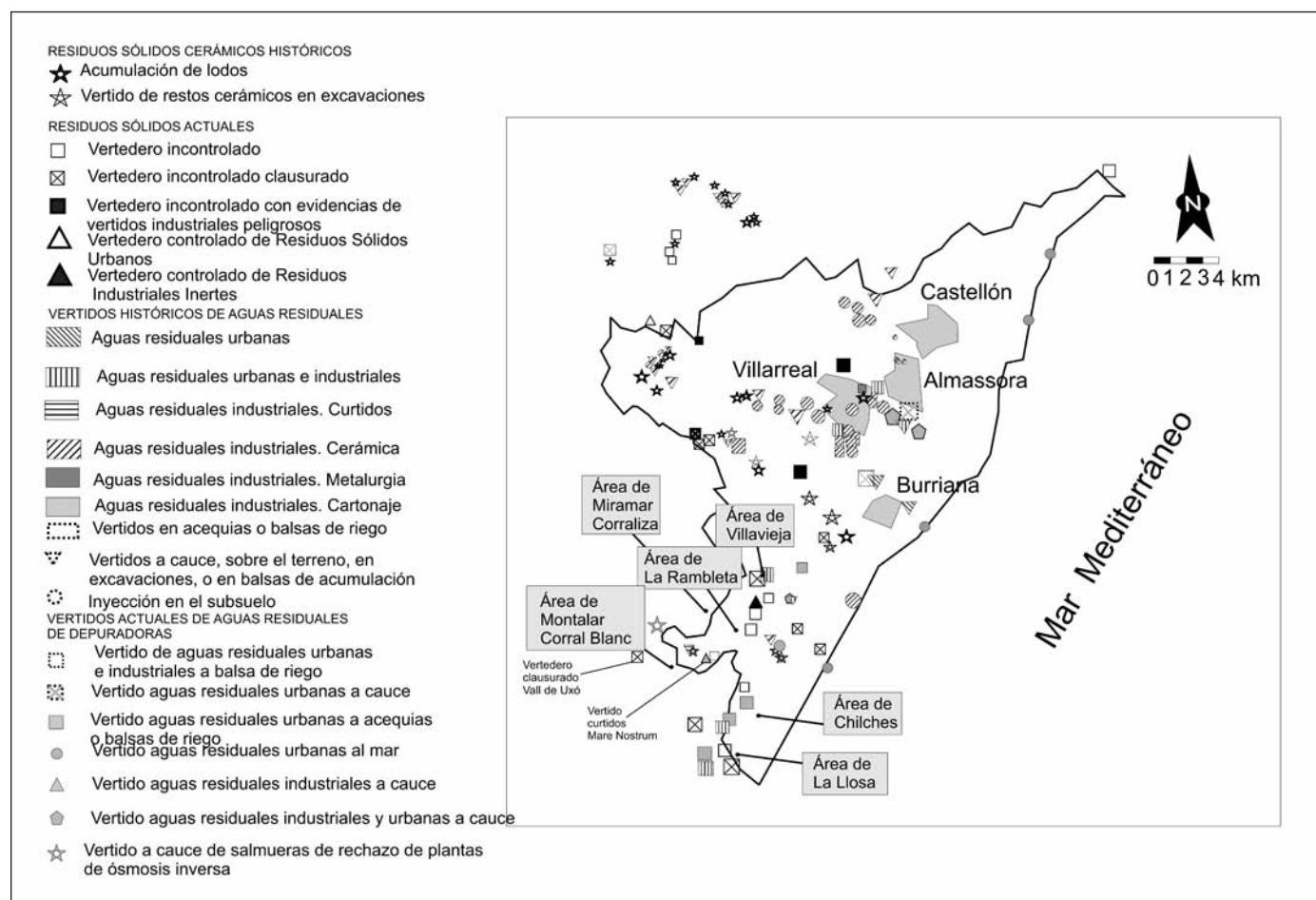


Figura 3. Inventario de focos potencialmente contaminantes de metales pesados
 Figure 3. List of sites possibly contaminated with mercury

Se tomaron también muestras de efluente de depuradoras de aguas residuales urbanas e industriales, rechazo de una planta de ósmosis inversa y lixiviados de vertedero, así como 30 muestras de suelo y lecho de río, con catas de 40 cm de profundidad, en las que se tomaron muestras homogeneizadas de paredes y fondo. Por último, se realizaron tres campañas de toma de agua de lluvia (agosto, octubre y noviembre de 2005) en tres localizaciones diferentes (9 muestras en total).

Determinaciones analíticas

Todos los análisis se realizaron en los laboratorios del IGME. En las muestras de agua se determinaron elementos mayoritarios, 6 metales (Hg, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd), pH, CE y DQO. En 26 puntos de la segunda campaña se determinó además Ni. Los elementos mayoritarios se analizaron mediante espectrometría de

absorción atómica con analizador de flujo continuo. Los metales pesados, a excepción del mercurio, se analizaron por absorción atómica o ICP-masas según las características de cada muestra. El mercurio se determinó mediante espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros (límite de detección de 0,5 µg/L) y en 8 muestras la espectrometría se realizó por la técnica de vapor frío en un equipo Varian 220-FS (límite de detección 0,005 µg/L).

En las muestras de suelos se analizó pH, materia orgánica (método Walkley-Black) y se determinó la granulometría (tamizado y Sedigraph) PTE-MI-001 y PTE-MI-003. En 15 de ellas se midió el mercurio por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío en equipo Varian 220-FS, con digestión previa con agua regia y reducción con cloruro de estaño (II), y el resto de metales traza (Ag, As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, V, W, Y, Zn) por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en equipo Varian

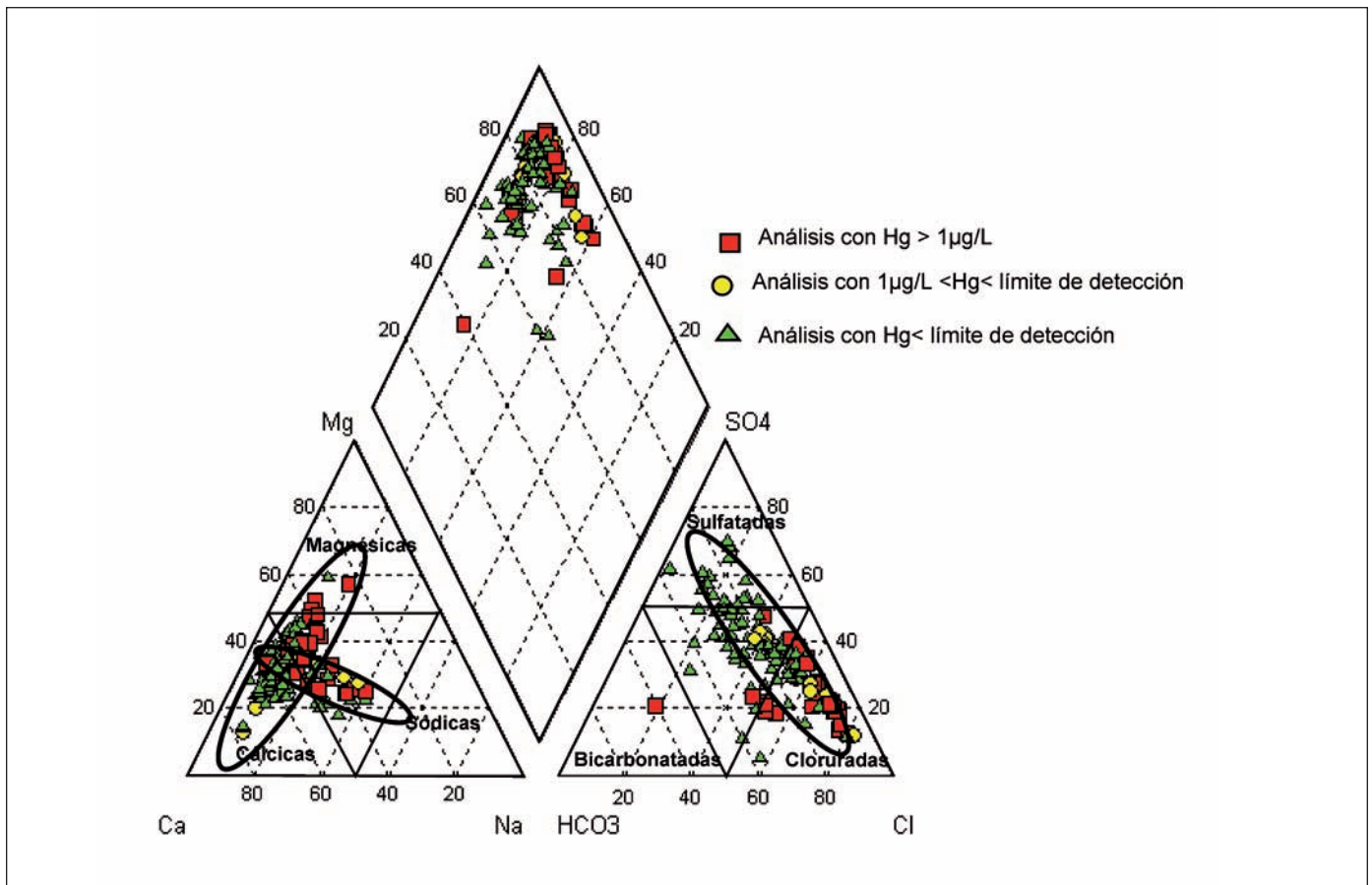


Figura 4. Representación de los análisis en un diagrama Piper-Hill-Langelier diferenciadas según su contenido en Hg
 Figure 4. Piper-Hil-Langelier diagram of the groundwater analyses: three categories of concentration are distinguished on the basis of the presence of Hg

Vista MPX, previo ataque ácido a sequedad (HF+HNO₃+HClO₄) y disolución en HCl 10%.

Los filtros se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica (vapor frío) en equipo Varian 220-FS, con ataque previo con agua regia y reducción con cloruro de estaño (II).

Resultados

Aguas subterráneas

La mayor parte de las muestras corresponden a facies clorurada y sulfatada cálcica y cálcico-magnésica (figura 4). La alineación de aniones según el eje SO₄²⁻-Cl⁻ revela el efecto de la salinización causado por la intrusión marina en un acuífero donde predominan las aguas sulfatadas. Se identifica, asimismo, una serie de transición entre los dos términos que indican distintos estadios de salinización. Respecto a los cationes, se distinguen dos familias: aguas cálcicas y magnésicas (grupo paralelo al eje Ca²⁺-Mg²⁺), del tipo esperado en ausencia de salinización por intrusión marina, y aguas de facies mixta, aunque con una clara tendencia hacia términos sódicos por efecto de la intrusión marina (grupo perpendicular al eje Ca²⁺-Mg²⁺).

En 25 de los 95 puntos muestreados se detectó mercurio, con concentraciones entre 0,6 µg/L y 21 µg/L (tabla 1 y figura 1.a), predominando la facies clorurada, sobre todo en los que la concentración de Hg

supera 1 µg/L. De hecho, sólo el pozo 2926-4-0100, que capta el acuífero carbonatado Triásico de borde, presenta un agua bicarbonatada. Respecto al resto de metales pesados, no se ha verificado la presencia de Pb, Cr ni Cd, el Cu se detecta sólo en un sondeo (Vall de Uxó), el Ni en 3 (Moncófar, Bechí y Villarreal) y el Zn en 14 (Chilches -2-, Moncófar, Vall de Uxó -8-, Bechí -2- y Villarreal).

El Hg no presenta coeficientes de correlación significativos (R²<± 0,4) con los restantes parámetros controlados, a excepción del ión fosfato (R²= 0,6). Del mismo modo, para el conjunto de análisis con presencia de mercurio, la correlación es similar a la obtenida para la totalidad de las muestras. Sin embargo, cuando se consideran sólo aquellos análisis con Hg>4 µg/L, el coeficiente de correlación es significativo para varios parámetros: CE (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). Destaca también la ausencia de relación aparente entre los distintos metales excepto para el caso del Cu-Zn (R²= 0,78).

En cuanto al análisis de las tendencias, se advierte la presencia de mercurio en muestras con CE superior a 1.000 µS/cm, con una cierta tendencia de carácter positivo en concentraciones de Hg>4 µg/L (figura 5). En el 72% de los análisis con Hg la concentración del ión Cl⁻ es superior a 600 mg/L, y existe una tendencia lineal positiva cuando el contenido del primero es superior a 4 µg/L. Para los nitratos y los sulfatos las pautas son similares, aunque no se pueden determinar valores límite por encima de los cuales se obten-

Código IGME	292540076	292540077	292580029	292580039	292640050	292640082	292640093	292640096	292640100
Municipio	Bechí	Bechí	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Chilches	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Vall de Uxó
Hg(µg/L)	1,0	1,1	4,5	7,0	2,2	2,0	4,0	21,0	1,3
Código IGME	302510048	302510056	302550047	302610014	302610015	302610037	302610039	302610040	302610041
Municipio	Villarreal	Villarreal	Villarreal	Chilches	Chilches	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Vall de Uxó
Hg(µg/L)	0,7	0,6	0,7	1,0	3,0	0,7	1,0	0,7	1,0
Código IGME	302610047	302610051	302610098	302610104	302610105	302610111	302610112		
Municipio	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Vall de Uxó	Chilches	Chilches	Vall de Uxó	Vall de Uxó		
Hg(µg/L)	3,0	1,2	1,0	1,0	3,0	1,0	0,8		

Tabla 1. Puntos de muestreo con concentraciones de mercurio por encima del límite de detección (Hg > 0,5 µg/L). Se presenta el valor máximo obtenido en el periodo de muestreo

Table 1. Sample sites with Hg concentrations above the detection limit (Hg > 0.5 µg/L). Values shown correspond to the highest obtained during the sampling period

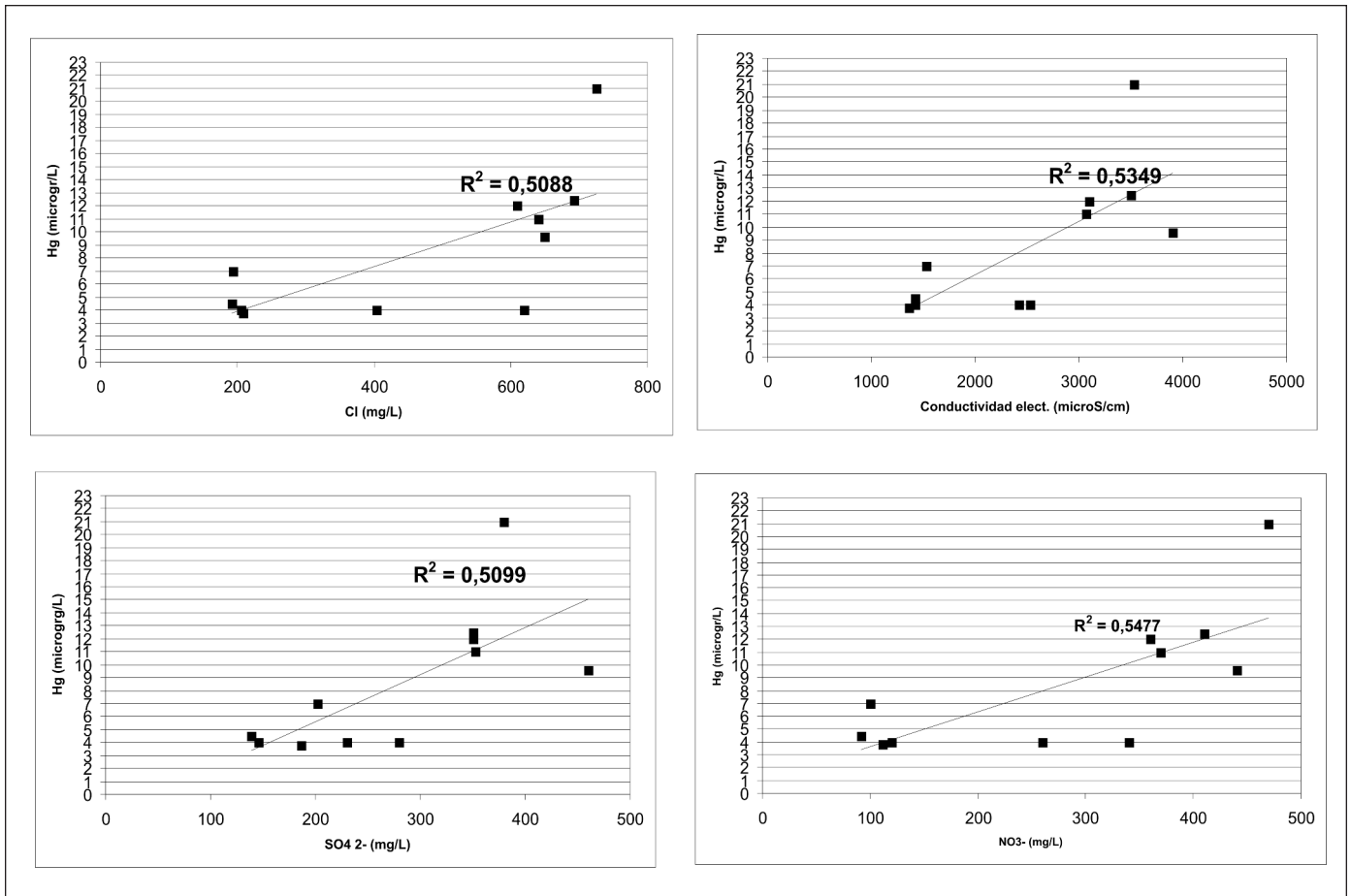


Figura 5. Gráficos de correlación Hg vs CE, cloruros, sulfatos y nitratos para muestras con Hg > 4 µg/L. En el caso del gráfico de CE se han representado todas las muestras con Hg detectado, aunque la línea de tendencia sólo se refiere a las muestras con Hg > 4 µg/L
 Figure 5. Graphs correlating Hg with electric conductivity, chlorides, sulfates and nitrates of samples containing Hg > 4 µg/L. The tendency line and correlation coefficients are shown. The conductivity graph shows all the samples containing Hg, although the line only refers to samples in which Hg > 4 µg/L

gan mayores concentraciones de Hg (figura 5). En el caso de la sílice, cuyas concentraciones varían entre 5 y 22 mg/L, se obtiene que las muestras con Hg > 4 µg/L se agrupan entre los valores de 10,6 a 11,8 mg/L de SiO₂, lo que sugiere una posible relación de altas concentraciones de Hg con fases coloidales.

La relación entre mercurio y el resto de metales es importante a la hora de determinar una posible contaminación industrial, ya que los residuos industriales suelen ser polimetálicos. Aunque no se puede establecer una clara correlación entre los distintos parámetros, se aprecia la coexistencia de Zn y Hg en los sectores de la Rambleta, Miramar, Montalar, Corral Blanc y Chilches (figura 6.a). La muestra del 7 de julio de 2004 del pozo 3026-1-0015 (con 450 µg/L de Zn, 3 µg/L de Hg y 75 µg/L de Cu) podría considerarse característica de una contaminación polimetálica (figura 6.b). Sin embargo, en la muestra tomada un

año después (julio de 2005) 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), lo que parece descartar un origen común para los tres metales.

Agua de lluvia

Los puntos de muestreo se situaron en las tres zonas con presencia de mercurio en las aguas subterráneas: Vall de Uxó-Miramar, Vall de Uxó-La Rambleta y Bechí. Para su localización se tuvieron en cuenta las direcciones preferentes de los vientos con el fin de captar las emisiones atmosféricas de la industria azulejera de la zona de Nules-Moncófar-Chilches y de la zona industrial de Castellón-Almassora-Villarreal (figura 7).

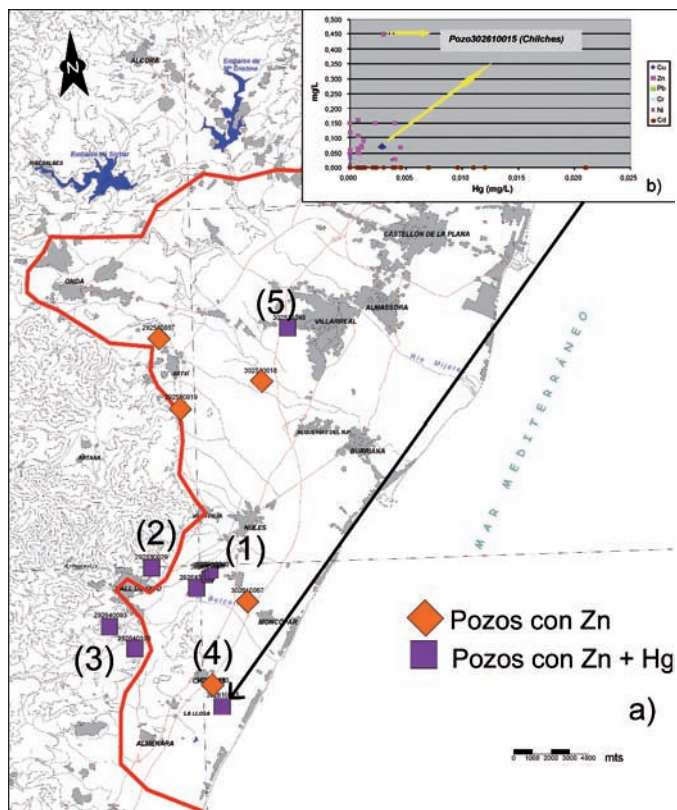


Figura 6. Relación entre el Hg y otros metales. Figura 6.a: Pozos con detección de Zn, y coexistencia de Zn-Hg en las zonas de Rambleta (1), Miramar (2), Montalar-Corral Blanc (3), Chilches (4) y Villarreal oeste (5). Figura 6.b: Diagrama de dispersión de Hg vs resto de metales, se muestra el resultado del análisis del pozo 3026-1-0015 en el que coexisten Hg-Zn-Cu

Figure 6. Relationship between Hg and other metals. Figure 6.a: wells where Zn was detected. Zn and Hg coexist in 5 areas: Rambleta (1), Miramar (2), Montalar-Corral Blanc (3), Chilches (4) and west Villarreal. Figure 6.b: Dispersion graph of Hg vs other metals: Hg, Zn and Cu were detected in conjunction in well 3026-1-0015 in just one analysis

En el agua recogida no se detectó Hg, Cu, Pb, Cr, ni Cd, sin embargo, apareció Zn en todas las zonas en las muestras de agosto (0,41-0,68 mg/L) y octubre (0,17 y 0,55 mg/L), y Ni en las muestras de La Rambleta de agosto (0,004-0,009 mg/L), octubre (0,006-0,009 mg/L) y noviembre (0,003 mg/L). La ausencia de Zn en la campaña de noviembre y los valores mínimos de Ni en la misma, concuerdan con un régimen de los vientos de poniente que dificulta la llegada de las emisiones desde los focos a los puntos de muestreo, mientras que la presencia de estos metales coincide con el predominio e influencia de los vientos de levante en el periodo estival y al comienzo del otoño. Puesto que ambos metales se

utilizan en la industria azulejera, su aparición en el medio se puede atribuir a esta actividad, y su presencia en el agua de lluvia y en el agua de recarga de los acuíferos puede ser la explicación a su detección en pozos alejados de puntos de vertido, situados en los acuíferos triásicos de borde (2925-8-0039, 2926-4-0093 y 0100). De hecho, si se considera el promedio de precipitaciones para el periodo mayo a septiembre, 214,5 L/m² (datos de la estación de Almassora, AEMET), y para un valor medio de 0,43 mg/L de Zn, el aporte anual de Zn precipitado es de 92,23 mg/m², sólo en las zonas situadas a sotavento de los puntos de emisión.

Suelos

Los resultados analíticos obtenidos en las 15 muestras tomadas en suelos de la Plana de Castellón se han contrastado con los umbrales establecidos en la legislación holandesa que determinan la existencia de contaminación (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment of Netherlands, 1994). Por ello, cuando se hace referencia a concentraciones sobre valores concretos éstos corresponden a dichos umbrales.

Se obtuvieron valores de Ba superiores a 200 ppm en 12 de las 15 muestras (figura 8), con 908 ppm en el barranco de Ratils. Estos puntos se sitúan al sur del río Mijares (mitad sur de la Plana), donde los sedimentos proceden de la denudación de las formaciones triásicas de la Sierra de Espadán, con indicios mineros de Ba como constituyente principal. En consecuencia, parece coherente atribuir un origen natural a la presencia de este metal en los suelos de la mitad sur de la Plana.

El Cr aparece con valores superiores a 100 ppm en 12 de las 15 muestras. Este metal no está presente en las mineralizaciones del entorno de la Plana de Castellón y las concentraciones más elevadas se obtienen en puntos relacionados con actividades potencialmente contaminantes en Vall de Uxó: 806 ppm en el suelo del antiguo vertedero incontrolado de residuos sólidos urbanos de Vall de Uxó, donde se han arrojado durante años restos cerámicos y lodos de depuradora, y 915 ppm en sedimentos del río Belcaire junto a la depuradora de la industria del curtido Mare Nostrum. El análisis de las aguas residuales de esta depuradora arrojó un valor de 261 µg/L para el Cr. Dos kilómetros aguas abajo del mencionado vertido, y en el mismo cauce del río Belcaire, se obtuvo 2.729 ppm de Cr. Por lo tanto, la presencia en el medio de este metal, utilizado en los tintes tanto en la industria de los curtidos como cerámica, se atribuye

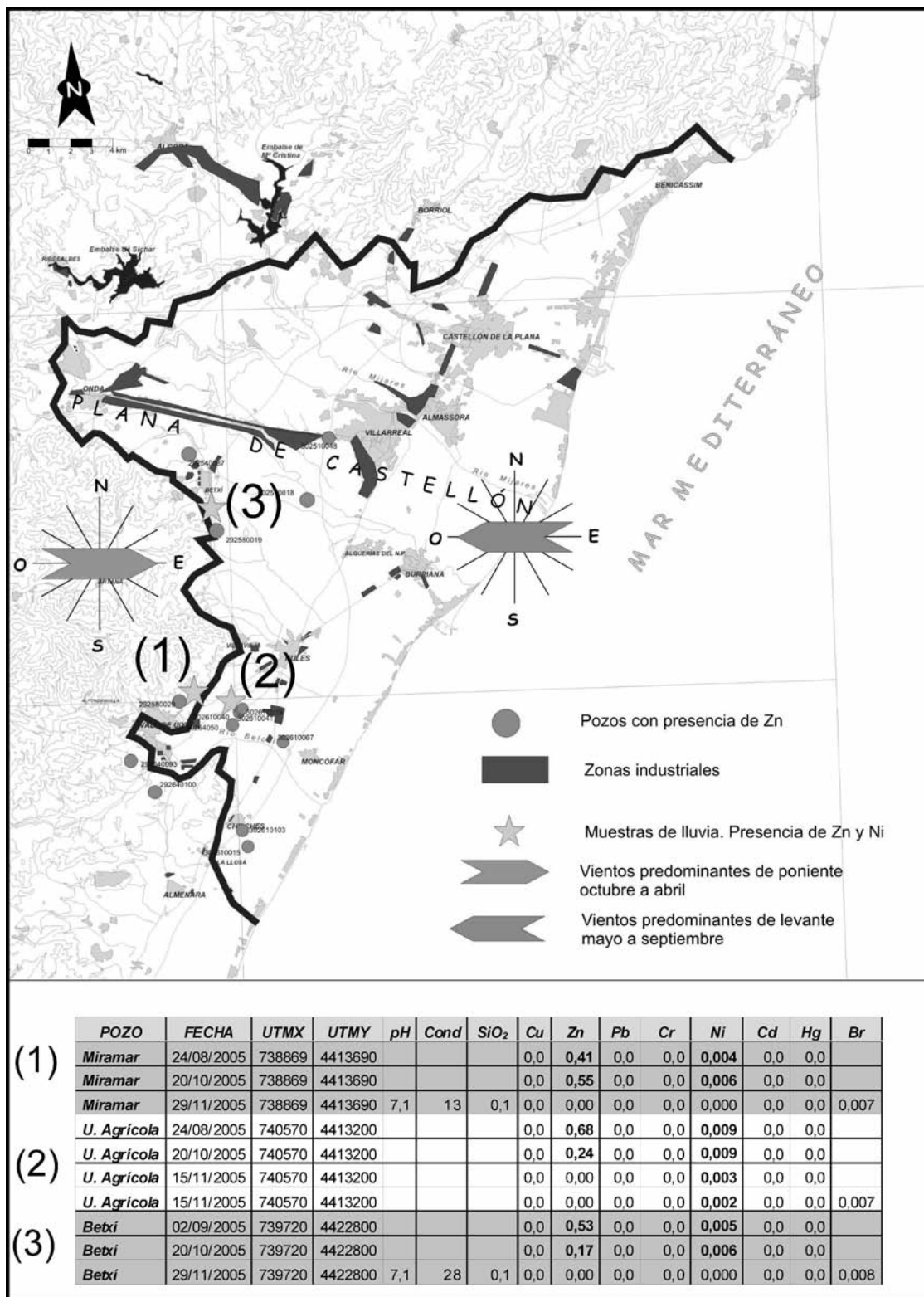


Figura 7. Puntos de muestreo de agua de lluvia y resultados analíticos. Situación de las principales zonas industriales y pozos muestreados con presencia de Zn

Figure 7. Sites and analytical results of rain water samples, showing also the main industrial zones and the groundwater samples in which Zn was detected

ye a contaminación de origen industrial. Estos resultados contrastan, sin embargo, con la ausencia de Cr en las aguas subterráneas muestreadas, incluso en puntos muy próximos a zonas con alto contenido del mismo en el suelo.

En cuanto al Zn, utilizado en los esmaltes de la industria cerámicas, se han encontrado concentraciones superiores a 200 ppm en el suelo en Almassora, Apeadero de Bechí, cauce del río Seco de Bechí y vertedero de Vall de Uxó, lugares históricos de vertido de restos sólidos de la industria. En algunas de estas zonas se ha detectado también su presencia en las aguas subterráneas. Estos resultados, junto con los obtenidos en las muestras de agua de lluvia, permiten atribuir un origen antrópico a este metal.

Se ha detectado la presencia de Cu en concentraciones superiores a 50 ppm en dos puntos con diferentes características: mina Maripi (Vall de Uxó) en el acuífero triásico de borde, con concentraciones de 154 y 321 ppm, y la zona de vertido de la depuradora Mare Nostrum, en el cauce del río Belcaire, con 50 ppm. Por tanto, en el primer caso y debido a la presencia del Cu en la paragénesis mineral de la sierra de Espadán, se atribuye un origen natural. En el segundo, sin embargo, se trataría de una fuente antrópica relacionada con los tintes utilizados en la industria del curtido.

En el caso del Pb, se encuentran concentraciones superiores a 50 ppm en zonas relacionadas espacialmente con vertidos industriales cerámicos y de

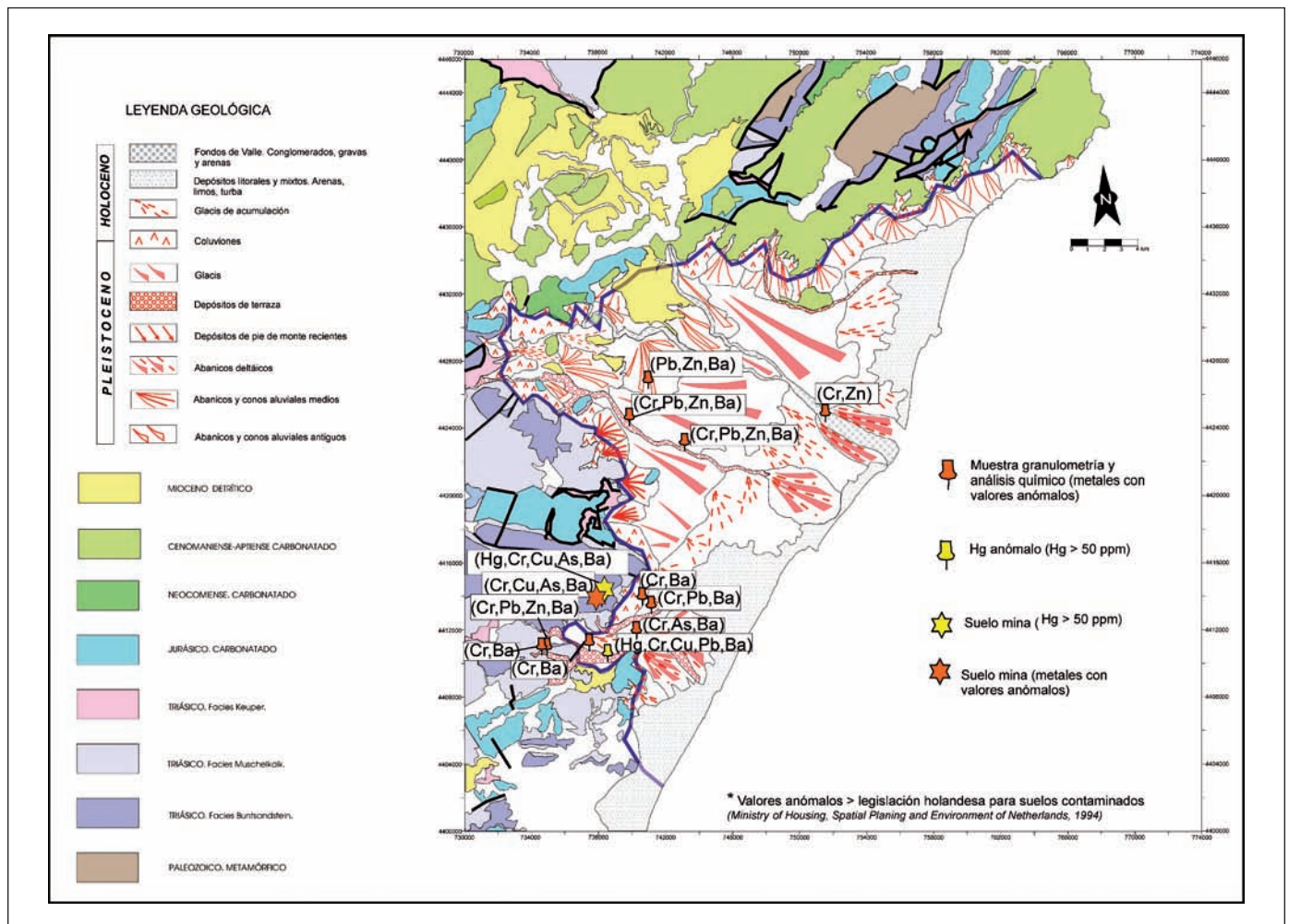


Figura 8. Puntos de muestreo de suelos con valores anómalos en metales pesados según la normativa holandesa sobre suelos contaminados (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment of the Netherlands, 1994). En amarillo, las muestras con valores elevados en mercurio. Dentro de las etiquetas en el mapa se muestran los metales que superan los límites establecidos por dicha normativa

Figure 8. Sampling sites showing anomalous values of heavy metals in soils according to the norm established in Holland concerning contaminated soils (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment of the Netherlands). Yellow symbols indicate soil samples with high Hg values. Metals exceeding the Dutch norm are indicated within the labels on the map

curtidos. Destacan las concentraciones de 307 y 2.333 ppm en el cauce del Río Seco de Bechí, 919 ppm en el barranco de Ratils, 273 ppm en el vertedero de Vall de Uxó y 77 ppm junto a la depuradora de Mare Nostrum en Vall de Uxó. Por ello, la presencia de este metal se asocia con una procedencia antrópica.

Por último, el Hg supera los 0,50 ppm en dos muestras: una en la mina Maripi (0,77 ppm), localizada en las formaciones triásicas de borde, por lo que el hecho se relaciona con la paragénesis mineral de la sierra del Espadán (Ba-Co-Hg-Cu), y otra junto a la depuradora Mare Nostrum (0,86 ppm) en el río Belcaire, si bien no se ha detectado mercurio en sus aguas residuales. Esto parece indicar un origen natural del Hg de la muestra de la mina, mientras que en el caso del río Belcaire no se le puede atribuir un origen cierto, aunque no se descarta que hayan existido vertidos puntuales de mercurio.

Análisis de aguas residuales y lixiviados

En las muestras tomadas de aguas residuales (6) y lixiviado del vertedero de Vall de Uxó no se detectó mercurio. Del resto de metales, sólo se detectó Zn (0,070 mg/L) en las aguas residuales de Villavieja antes de su entrada a la depuradora de Nules, y Zn (0,029 mg/L) y Cr (0,261 mg/L) en el vertido de la depuradora Mare Nostrum al río Belcaire. Este resultado contrasta, sin embargo, con el obtenido en la muestra de sedimento tomada junto al punto de vertido, donde además de altas concentraciones de cromo (915 ppm) se encontró mercurio (0,86 ppm), cobre (50 ppm) y plomo (77 ppm). La ausencia de estos metales en el agua residual podría ser debida a la variabilidad temporal en la composición del efluente, hecho no constatado de forma analítica sino percibido visualmente en distintas visitas por cambios en la coloración del efluente.

<i>Fecha muestra</i>	<i>Tratamiento</i>	<i>Hg (g/L)</i>	<i>Hg-Filtro (ng/L agua filtrada)</i>
02/09/2005	Sin filtrar y acidificada	21	
02/09/2005	Filtrada y acidificada	20	42,8
02/09/2005	Filtrada sin acidificar	0	
02/09/2005	Sin filtrar y sin acidificar	0	
10/11/2005*	Sin filtrar y acidificada (V)	12,41 _{sd} / 11,76 _{cd}	
10/11/2005*	Filtrada y acidificada (V)	12,18 _{sd} / 11,69 _{cd}	28
10/11/2005*	Sin filtrar y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇ (V)	11,97 _{sd} / 11,90 _{cd}	
10/11/2005*	Filtrada y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇ (V)	10,79 _{sd} /9,78 _{cd}	28
10/11/2005*	Sin filtrar y acidificada (P)	12,43 _{sd} /12,68 _{cd}	
10/11/2005*	Filtrada y acidificada (P)	11,94 _{sd} /11,89 _{cd}	28
10/11/2005*	Sin filtrar y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇ (P)	12,16 _{sd} /11,17 _{cd}	
10/11/2005*	Filtrada y conservada con HNO ₃ y K ₂ Cr ₂ O ₇ (P)	11,91 _{sd} /12,33 _{cd}	28

Tabla 2. Resultados de los ensayos realizados en el pozo 2926-4-0096. Con asterisco: muestras analizadas con el equipo Varian 220-FS. V: recipiente de vidrio, P: plástico. Sd: sin digestión previa, cd: con digestión previa con H₂SO₄+HNO₃.

Table 2. Results of the tests carried out in well 2926-4-0096: asterisks indicate samples analysed with the Varian 220-FS system; V = glass bottle; P= plastic; Sd = no previous attack procedure; cd = previous attack procedure with H₂SO₄+HNO₃.

Ensayos puntuales en pozos

Las muestras de algunos pozos con concentraciones de Hg elevadas (figura 1, puntos 2926-4-0096, 0093 y 0100), se sometieron a diferentes procedimientos: en la toma (con o sin filtración), en la conservación (botellas de plástico o vidrio con o sin adición de ácido y/o oxidante) y/o en el posterior análisis, con el fin de determinar las formas de mercurio presentes en el agua.

a) Pozo 2926-4-0096 (zona de La Rambleta)

En él se realizó el mayor número de pruebas al detectarse las concentraciones de Hg más elevadas (hasta 21 µg/L). En un primer ensayo (2 de septiembre de 2005) se examinó el efecto de la filtración y la acidificación, con las siguientes combinaciones: muestras filtradas y acidificadas, filtradas sin acidificar, no filtradas y acidificadas, y no filtradas y sin acidificar. De los resultados obtenidos (tabla 2) se infiere que la presencia de Hg depende directamente de la acidificación de la muestra, ya que en las no acidificadas no se detecta mercurio y en las acidificadas se da prácticamente la misma cantidad (20 y 21 µg/L) independientemente de ser sometidas o no a filtración. Se ha supuesto que la acidificación estabiliza la muestra, evitando posibles pérdidas de Hg (Hg^0 y $HgCl_2$) por volatilización y pone en disolución la totalidad del mercurio existente, es decir: Hg disuelto (Hg_d) + Hg ligado a coloides (Hg_c) + Hg ligado a partículas (Hg_p), por lo que se obtiene el Hg total. Análogamente, la no acidificación de la muestra implica que sólo se detectarían en el análisis las fases disueltas y estables en las condiciones ambiente ($T^a > 25^\circ C$ y P_{at}). Se deduce, por tanto, que la fracción de mercurio asociado a partículas (Hg_p) es relativamente pequeña, un 4,8% si se considera la diferencia entre las muestras filtradas y no filtradas, aunque sólo se ha detectado en el filtro 42,8 ng de Hg (por litro de muestra filtrada). Por otro lado, también se puede concluir que el mercurio presente no corresponde a fases disueltas en condiciones ambiente, ya que o bien es necesario forzar su disolución mediante acidificación o que sin aplicar este tratamiento no son estables y se produce su pérdida, tanto por precipitación de suspensiones coloidales como por volatilización (Hg^0_{aq} y/o $HgCl_{2aq}$).

Posteriormente, se realizó una segunda serie de pruebas con el fin de diferenciar entre un mercurio "fácilmente reducible" (Hg^0 y Hg^{2+} disueltos) y un mercurio "soluble total", que incluiría los compuestos orgánicos u organomercuriales, los complejos orgánicos y el mercurio en fase coloidal (Schöndorf et

al., 1999), para lo cual se conservaron las muestras con $K_2Cr_2O_7$. Además, en algunas de ellas se llevó a cabo un ataque ácido previo a la determinación analítica, y también se hizo una duplicación de las muestras utilizando recipientes de plástico y vidrio para el almacenaje de las mismas. Finalmente, al igual que en el primer ensayo, se introdujo la combinación de muestras filtradas y no filtradas. De este modo, y con estas 3 variables (filtración, oxidación, vidrio-plástico), se obtuvieron 8 muestras y 16 resultados (tabla 2). En todos los casos se tuvo que acidificar la muestra con el fin de evitar la pérdida del Hg, lo que ha podido atenuar el efecto del tratamiento con el oxidante.

El tratamiento con el oxidante y la digestión ácida previa se realizaron con el fin de asegurar que el paso del Hg a fase disuelta (Hg^{2+}) tuviese lugar de forma completa. Aunque no se aprecian diferencias significativas con los resultados obtenidos en las muestras únicamente acidificadas, se obtienen menores concentraciones en las conservadas con el oxidante y sometidas, además, a ataque ácido, lo cual se atribuye a la introducción de un paso adicional en el procedimiento del ensayo y/o al ligero aumento de la dilución de la muestra. Estas pequeñas variaciones han podido ser observadas gracias al bajo límite de detección de 0,005 µg/L que alcanza el equipo Varian 200 F/S.

Todo indica que el mercurio se encuentra en disolución como mercurio elemental (Hg^0_{aq}) y en su forma divalente en especies fácilmente reducibles, siendo el candidato más probable el $HgCl_{2aq}$. Ambos compuestos, sobretudo el primero, se caracterizan por tener una presión de vapor suficientemente alta para encontrarse en fase gas (Munthe et al., 2001).

Cuando se acidifica la muestra se desplaza el equilibrio que lleva a la formación de complejos (sobre todo con sustancias orgánicas y complejos clorurados) hacia el Hg^{2+} y $HgCl_2$ respectivamente, y se libera el metal en forma adsorbida tanto en los minerales de la arcilla como en la materia orgánica. Además, el ácido conserva las especies en disolución evitando su volatilización.

Por tanto, en el acuífero se encontraría el mercurio como Hg^0_{aq} , que sería la especie mayoritaria y estaría esencialmente adsorbida a los minerales de la arcilla en fase coloidal, Hg-particulado (adsorbido en partículas con diámetro mayor de 0,45 µm) entre un 2 y un 5% y Hg en forma de complejos clorurados. Esta última especie sería minoritaria, puesto que su presión de vapor no podría explicar la significativa tasa de pérdida por volatilización que se ha detectado en las muestras sin acidificar.

Finalmente, en las muestras no filtradas y acidifi-

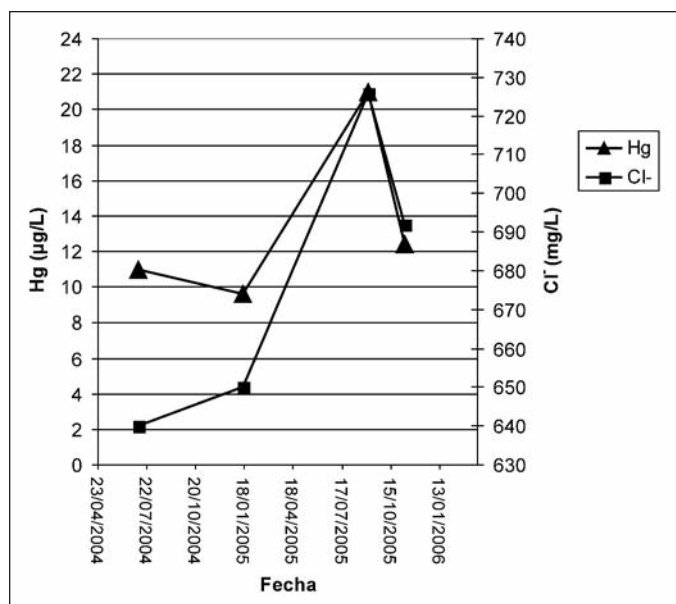


Figura 9. Evolución de Hg y Cl⁻ en el pozo 2926-4-0096
 Figure 9. Evolution of Hg and Cl⁻ concentrations in well 2926-4-0096

cadascada se observa una marcada concordancia entre las concentraciones del ión cloruro y del mercurio (figura 9), por lo que se constata una correspondencia entre el proceso de intrusión marina y la presencia de Hg. Sin embargo, no tiene porqué ser una relación causa-efecto, sino que ambos procesos son consecuencia de los cambios hidrodinámicos generados por los bombeos intensivos practicados durante la época estival, tales como el incremento del gradiente hidráulico y la velocidad de flujo en el entorno de las captaciones.

b) Pozo 2926-4-0093

Este punto se muestreó con 13 meses de diferencia (julio de 2004 y agosto de 2005). En la segunda campaña se duplicó la muestra (con y sin filtración). Las concentraciones de Hg en las dos muestras sin filtrar son iguales (4 µg/L) y presentan una significativa estabilidad temporal. En la filtrada se obtuvo un valor ligeramente inferior (3,8 µg/L), con un contenido de Hg en el filtro de 39 ng por litro de muestra filtrada. Estos resultados son similares a los obtenidos en el pozo 2926-4-0096, si bien esta perforación no capta el cuaternario, sino el acuífero de borde (dolomías triásicas en facies Muschelkalk), con una mínima concentración de Hg_p, que se puede considerar de 0,2 µg/L (diferencia entre la muestra filtrada y sin filtrar).

c) Ensayos en el pozo 2926-4-0100

Se siguió la misma metodología que en el pozo anterior, con toma de muestra doble (filtrada y sin filtrar) en la segunda campaña (agosto de 2005).

A diferencia de los dos casos previos, la participación del Hg_p es mayor, con una significativa diferencia del 38,5 % entre la muestra sin filtrar y filtrada (1,3 µg/L y 0,8 µg/L, respectivamente). Igualmente, la concentración de Hg detectada en el filtro es superior a la obtenida en los pozos 2926-4-0096 y 2926-4-0093 (de 0,1 µg/L), aunque también es menor que la diferencia obtenida en la doble muestra. Además, 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 inferiores al límite de detección (< 0,5 µg/L) hasta 1,3 µg/L.

Discusión

Determinar el origen del mercurio existente en las aguas subterráneas del acuífero de la Plana de Castellón plantea serias dificultades. Tras analizar el inventario de focos potencialmente contaminantes no se llegan a identificar focos antrópicos ciertos de dicho metal. No obstante, la complejidad de los procesos industriales y la gran variabilidad de sustancias utilizadas no permite descartar totalmente dicha posibilidad.

En consecuencia, se ha buscado otro posible origen del mercurio en el aporte natural de este metal desde los sedimentos que constituyen el relleno del acuífero pliocuaternario de la Plana, cuya área fuente en la mitad meridional está ocupada por materiales triásicos que albergan mineralizaciones de mercurio (cinabrio pulverulento).

En la hipótesis del mercurio antrópico, el contaminante procedería básicamente de la superficie y accedería a las aguas subterráneas a través de la zona no saturada del acuífero, donde estaría sometido a los factores atenuantes y potenciadores específicos del contaminante, como la adsorción por la materia orgánica y fracción arcilla, en el caso de los primeros, y concentración de la materia orgánica en la fase soluble, vertidos alcalinos (pH>10) o muy ácidos (<2), retornos de riego con elevada salinidad, etc, entre los segundos.

En la hipótesis del mercurio geogénico o natural, el mercurio está presente en la propia 'matriz del acuífero', por lo que no hay una ruta de acceso, sino un proceso de incorporación directa del mercurio desde la formación acuífera a las aguas subterráneas. De este

modo, quedaría explicada la circunscripción del problema de contaminación a la mitad meridional de la Plana de Castellón, ya que los sedimentos pliocuaternarios y cuaternarios de origen triásico sólo se han depositado en este sector del acuífero.

Con el fin de considerar el origen más probable del mercurio encontrado en las aguas subterráneas se hace una valoración razonada de estas dos hipótesis.

Hipótesis 1: Mercurio antropogénico. Vertidos

Las actividades antrópicas son las que habitualmente generan el riesgo de contaminación por metales pesados de las aguas subterráneas, en este sentido, en la Plana de Castellón se ha conseguido relacionar un conjunto de metales con actividades y vertidos concretos. Tal es el caso de Zn, Cr, y Ni con los curtidos, la cerámica y los galvanizados. Sin embargo, en el caso del mercurio no se ha podido determinar un origen certero, ya que no se ha detectado su presencia en las aguas residuales ni en lixiviados, si bien en trabajos precedentes se verificó su existencia en las aguas residuales de la depuradora del sector del curtido de Vall de Uxó, en los lixiviados del vertedero del mismo municipio (CHJ, 1998) y en el depósito de colas de una empresa de cartonaje situada en el límite de los términos de Vall de Uxó (zona de la Rambleta) y Moncófar (Instituto de Medicina Legal, 2002).

En el caso de vertidos en superficie, el acceso del metal hasta la zona saturada se ve dificultado por el espesor y la litología de la zona no saturada. Así lo verifican los ensayos de adsorción (tipo Batch) de Hg en suelos representativos de la parte sur de la Plana (50% de arcilla) a pH neutro y concentración de Cl⁻ de 800 mg/L, en los que se ha obtenido una capacidad de retención (máxima) del Hg entre el 98 y el 100 % (Morell Evangelista *et al.*, 1999). Por tanto, en la zona más afectada (la Rambleta), un hipotético vertido o lixiviado con mercurio debe atravesar un espesor de 30 a 40 metros de zona no saturada predominantemente arcillosa, lo que hace poco probable que el mercurio alcance la zona saturada. Para ello sería necesaria la existencia de vertidos directos a las aguas subterráneas de manera casi continua, ya que la concentración de mercurio en los pozos más afectados no muestra tendencia a disminuir a lo largo del tiempo. Por otra parte, la aparición de pozos contaminados en los acuíferos de borde (puntos 2925-8-0029, 2926-4-0093 y 0100), alejados de la zona de la Rambleta y de actividades industriales potencialmente contaminantes, o de pozos afectados en el propio

acuífero de la Plana pero en puntos dispersos, como los de las zonas de Chilches, Betxí y Villarreal, no suscita la hipótesis antropogénica para justificar la presencia de mercurio en sus aguas. Además, la distribución de este metal no sigue la pauta de una pluma contaminante. Por el contrario, existen pozos muy próximos y de similares características constructivas que en unos casos presentan mercurio, en otros no y, cuando se evidencia, las concentraciones son muy distintas. En consecuencia, se estima esta hipótesis como poco probable.

Hipótesis 2. Mercurio natural movilizado por bombeos

Los criterios que llevan a considerar esta hipótesis son: presencia de mineralizaciones de mercurio en las formaciones triásicas del borde sur del acuífero, coincidencia espacial de pozos afectados por mercurio con sedimentos de relleno cuaternario procedentes de la denudación del Triás mineralizado, ausencia de contaminación en las aguas subterráneas de la mitad norte de la Plana, y existencia de pozos afectados por mercurio en los acuíferos triásicos de borde.

Su principal dificultad reside en determinar el mecanismo que provoca la disolución del mercurio, puesto que se encontraría en forma de sulfuro de mercurio (mineralización de origen). En este sentido, en los medios edáficos y en la zona saturada de los acuíferos puede tener lugar la solubilización favorecida por la presencia de ligandos con gran afinidad por el metal, como es el caso de los cloruros. El proceso estaría favorecido por el elevado tiempo de interrelación, lo que puede compensar la cinética desfavorable de la reacción. Termodinámicamente, además, esta reacción está favorecida por las condiciones de pH y Eh que caracterizan al acuífero, es decir, ligeramente oxidantes (entre 100 y 300 mV) y pH en el rango de la neutralidad (6-8). Varios autores, utilizando suelos con presencia de cinabrio, han mostrado que éste es capaz de solubilizarse (Mendoza *et al.*, 2005; Craw, 2005). Igualmente, modelizaciones de la especiación de mercurio dan como mayoritaria, en estos rangos de pH y Eh, a la especie Hg⁰ (Grassi y Netti, 2000; Morell Evangelista *et al.*, 1999; Murphy *et al.*, 1994; Protano *et al.*, 2000; y Schuster, 1991). Esto implica que, una vez solubilizado como Hg²⁺, éste pasaría en su mayor parte a la forma elemental, estabilizándose en la solución del suelo por la adsorción en los minerales de la arcilla de su fase coloidal, por lo que de este modo podría desplazarse por el acuífero. Esto estaría de acuerdo con las pruebas realizadas en varios pozos, sobretudo en el 2926-4-0096, y también con la mayor parte de los casos de contamina-

ción en los que se ha definido la especie o especies de mercurio (Schöndorf *et al.*, 1999 y Protano *et al.*, 2000), si bien, en el primer caso el Hg⁰ se consideraba unido a la fase coloidal y en el segundo a partículas con diámetro superior a 0,45 µm. Por su parte, Murphy *et al.* obtuvieron como especie mayoritaria el HgCl₂.

Los ensayos realizados en los pozos 2926-4-0093, 0096 y 0100, apuntan a que la especie mayoritaria de

mercurio sería el Hg⁰ adsorbido a partículas coloidales. La fracción de Hg-particulado variaría entre un 2-5% (aunque en el pozo 2926-4-0100 se alcanza el 42%) y, finalmente, en menor proporción se encontraría como HgCl₂.

Puesto que la mayor parte del mercurio no se encontraría en disolución, su movilización estaría en cierto modo ralentizada, sobretodo en su forma particulada y también, aunque algo menos, en su forma

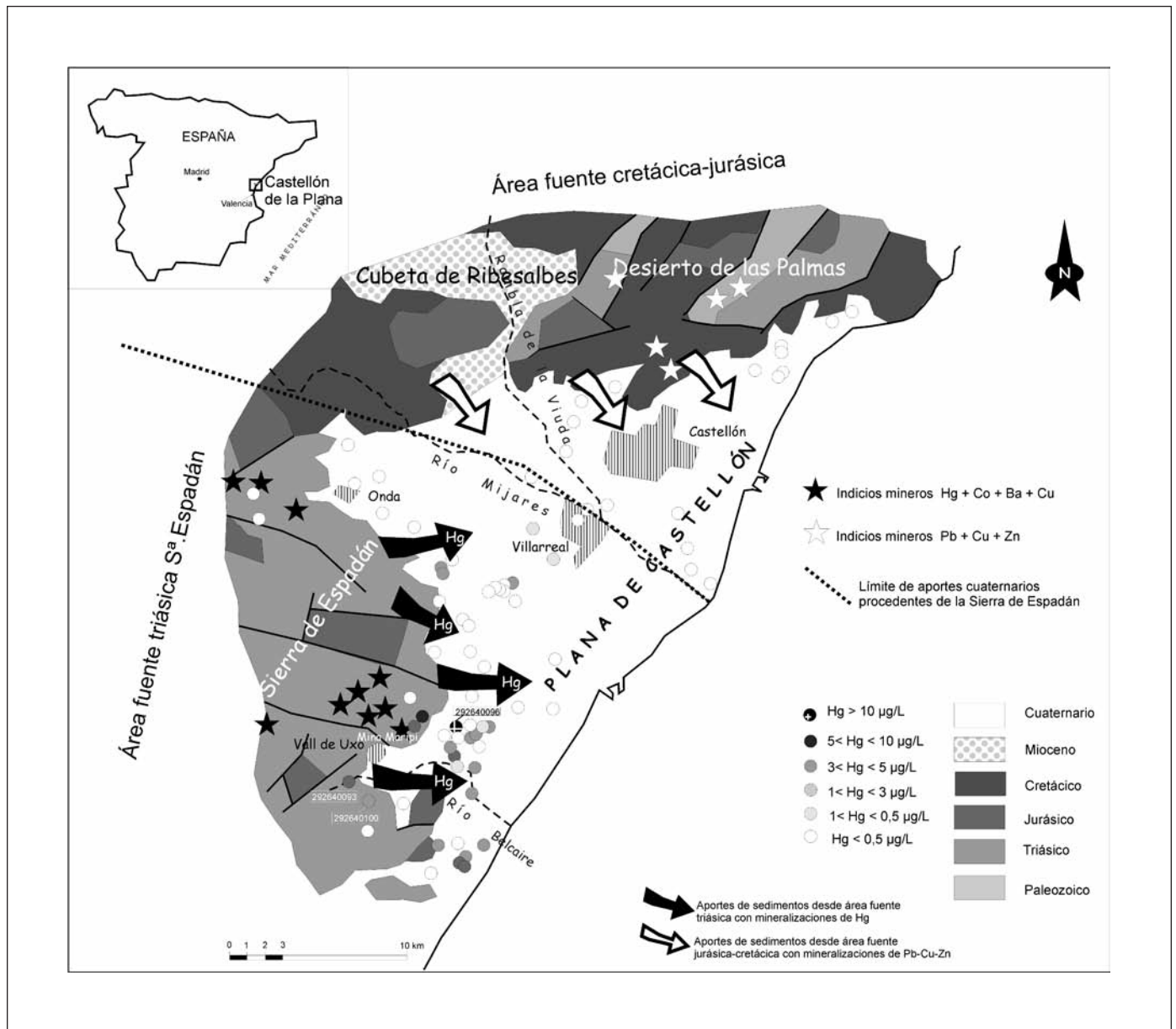


Figura 10. Esquema de los principales factores geológicos y metalogénicos que intervienen en la hipótesis de incorporación de mercurio de origen natural

Figure 10. Sketch of the main geological and metallogenic factors pointing to the natural origin of Hg in groundwater

coloidal. Esto ha llevado a relacionar la movilidad del contaminante con tasas de bombeo que favorezcan la movilización de la fase coloidal. Procesos similares de movilización de coloides por perturbaciones físicas, inducidas por incrementos en la velocidad del flujo subterráneo a causa de bombeos, fueron definidos por Ryan y Elimelech (1996). Así las zonas con valores elevados de mercurio se encuentran asociadas a sectores del acuífero sometidos a un régimen intensivo de extracciones, como es el caso de la Rambleta. De hecho, en el pozo más afectado (2926-4-0096) se producen bombeos prolongados de hasta 10 horas con caudales superiores a 30 L/s

Por tanto, esta hipótesis considera como factor de peligrosidad antrópica las altas tasas de bombeo, pero sólo en los sectores del acuífero donde los materiales cuaternarios proceden del área fuente triásica (figura 10). Dichos sectores, sometidos a tasas de explotación elevadas, pueden ser identificados mediante mapas piezométricos y de isocloruros, ya que en ellos tienen lugar procesos de intrusión marina.

Conclusiones

Los principales problemas por metales pesados en la Plana de Castellón, para el caso del cromo y del mercurio, quedan restringidos al sector meridional del acuífero, en concreto a las zonas de Vall de Uxó y Moncófar. Aunque el primero no ha sido detectado en las aguas, se observan concentraciones significativas en la mayor parte de las muestras de suelo analizadas, que indican contaminación según los rangos manejados en la legislación holandesa en materia de suelos (Ministry of Housing, Spatial and Environment of Netherlands, 1994). Su origen se relaciona con los vertidos procedentes de la industria del curtido de Vall de Uxó, puesto que se obtuvieron 0,261 mg/L de Cr en el efluente de la planta que depura sus aguas residuales.

En el caso del mercurio, su presencia en las aguas subterráneas coincide con los sectores donde apareció en estudios anteriores, es decir, en La Rambleta (sector más afectado, con el máximo de 21 µg/L), Montalar-Embalse (Vall de Uxó) y Villavieja, así como en los materiales triásicos de borde (zonas de Miramar-Corraliza y Las Zorras, en Vall de Uxó). Sin embargo, sólo se detectan valores significativos que superan el umbral de 0,50 mg/Kg de Hg (Ministry of Housing, Spatial and Environment of Netherlands, 1994) en algunas muestras de suelo (explotación minera en formaciones triásicas) y en el lecho del río Belcaire junto a la depuradora de Mare Nostrum. En

las restantes, situadas en la mitad meridional de la Plana de Castellón, aunque no se sobrepasa este valor, se detecta claramente su presencia. Por el contrario, en las muestras situadas en la mitad norte ni siquiera se alcanza el límite de detección de 0,1 mg/Kg.

Los resultados obtenidos permitirían asignar la procedencia del mercurio tanto a fuentes antrópicas como geogénicas. El principal escollo para atribuirle un origen antrópico es la ausencia de industrias relacionadas directamente con el uso del mercurio en la Plana de Castellón, si bien sería posible que se utilizase de manera secundaria. A ello hay que sumar las altas tasas de retención de este metal en la zona no saturada, incluso bajo condiciones de pH y salinidad muy extremas (Morell Evangelista *et al.*, 1999), que hacen muy poco probable que pueda alcanzar la zona saturada. Del mismo modo, la distribución errática de los pozos afectados no permite identificar una pluma contaminante asociada a focos de contaminación.

A la luz de la investigación realizada, es más probable que la presencia de Hg esté relacionada con los materiales triásicos de la sierra de Espadán, que orlan la Plana de Castellón en su mitad meridional y constituyen un distrito metalogenético en el que el mercurio es uno de sus elementos principales. Su incorporación a las aguas subterráneas se produciría a través de los sedimentos pliocuaternarios que constituyen el propio acuífero de la Plana de Castellón y que tienen su área fuente en esta sierra. A partir de ellos se solubilizaría y se estabilizaría en la zona saturada como Hg⁰ adsorbido a la fase coloidal, en su mayor parte, y partículas con diámetro mayor de 0,45 µm (Hg-particulado). En apoyo de esta hipótesis, los ensayos realizados en distintos pozos infieren que la especie predominante es el Hg⁰, puesto que se produce una pérdida total del metal por volatilización si no se acidifican las muestras. También se constata que la mayor parte del mercurio se encuentra en la fracción filtrada. De hecho, se puede asociar a Hg-particulado el 2-5% del total.

Por otro lado, la distribución errática de los pozos afectados estaría relacionada con las tasas de bombeo, de modo que las aguas de pozos sometidos a fuertes extracciones en la mitad sur de la plana tienen mayor riesgo de presentar altas concentraciones de mercurio que aquellas procedentes de pozos con escaso uso o con caudales moderados.

Referencias

CHJ. 1998. *Análisis previo de la situación de las zonas afectadas por la incorporación de mercurio a las aguas sub-*

- terráneas, en los municipios de Vall d'Uxó y Moncofar*. Informe inédito. Centro de documentación de la Confederación Hidrográfica del Júcar, Valencia, 15 pp.
- Craw, D. 2005. Potential anthropogenic mobilisation of mercury and arsenic from soils on mineralised rock, Northland, New Zealand. *Journal of Environmental Management*, 74, 283-292.
- Estrela, T., Maestu, J., Fidalgo, A., Pérez M.A., Fullana, J. y Pujante, A.M. 2004. *Júcar Pilot River Basin, Provisional Article 5*. Report Pursuant to the Water Framework Directive. CHJ, Valencia, 208 pp.
- Gaona Martínez, Xavier. 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.
- Grassi, S. y Netti, R. 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany- Italy). *Journal of Hydrology*, 237, 198-211.
- IGME. 1973. *Fase previa de estimación de posibilidades mineras en la zona de la sierra de Espadán*. Memoria y anexos. Informe Inédito. Ministerio de Industria. Centro de documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- 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*. Informe inédito. Documentación del Laboratorio de Ecotoxicología de la Sección de Biología del Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana. 2002. *Informe ecotoxicológico sobre la situación medioambiental del cauce del río Belcaire*. Informe inédito. Documentación del Laboratorio de Ecotoxicología de la Sección de Biología del Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana. 2006. *Informe ecotoxicológico sobre el estado del vertedero municipal de Vall d'Uixo*. Informe inédito. Documentación del Laboratorio de Ecotoxicología de la Sección de Biología del Instituto de Medicina Legal de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- 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. Instituto Tecnológico y GeoMinero de España-Diputación Provincial de Castellón. Informe inédito. Centro de documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- ITGE-GV. 1991. *Incidencia de los vertidos industriales existentes en Castellón sobre sondeos de abastecimiento urbano. Situación actual, tendencias y medidas correctoras*. Volúmenes I-III. Instituto Tecnológico y GeoMinero de España-Generalitat Valenciana. Informe inédito. Centro de documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- López Geta, J.A., Fernández Ruiz, L., Navarrete Martínez, P., Ramos González, G., Peinado Parra, T., Barba-Romero Muñoz, J., Rodríguez Hernández, L., Aragón Rueda, R., Azcón González de Aguilar, A., Casas Ruiz, S., Domingo Herrero, L., Bueno Bueno, D., Sobrino Fernández del Moral, J., García Gómez, J., Obartí Segrera, J. y Garay Martín, P. 1988. *Las aguas subterráneas en la Comunidad Valenciana. Uso, calidad y perspectivas de utilización*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 298 pp.
- López Gutiérrez, J., García Menéndez, O., Molinero García, A y Ballesteros Navarro, B.J. 2007. *Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados. Plana de Castellón. Aplicación al caso del mercurio*. Memoria y anexos. Informe Inédito. Centro de documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 558 pp. +58 pp. (Anexos).
- Marcos Sanz, F. 1999. *La gestión de las aguas residuales en los municipios pequeños de la provincia de Castellón*. Informe inédito. Documentación del departamento de depuración de aguas de FACSA.
- 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*, Sevilla, 1077-1088.
- Ministry of Housing, Spatial and Environment of Netherlands. 1994. Circular on intervention values for soil remediation. *Netherlands Government Gazette*, nº 95 (1995).
- Morell Evangelista, I., Hernández Hernández, F., Romero Baena, A., Vega Otero, R., Tuñón Colom, J., Escalada Besalduch, S. y Romero Pavia, P. 1999. *Estudio sobre la presencia de metales pesados en el sector meridional del acuífero de la Plana de Castellón*. Informe inédito. Centro de documentación del Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales del Departamento de Ciencias Experimentales de la UJI, Castellón, 242 pp.
- Munthe, J., Wängberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Ferrara R., Ebinghaus, R., Feng, X., Gardfeldt, K., Keeler, G., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroeder, W.H., Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., y Urba, A. 2001. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*. 35, 3007-3017.
- 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.
- Nieto López-Guerrero, P., Ocaña Robles, L., Sánchez Guzmán, J., Pérez Baviera, A., Sanz López, L., Díez Gil, J. L., Muñoz Palacios, A. y García Martín, T. 1990. *Estudio piloto del comportamiento de los metales pesados en la contaminación de las aguas subterráneas en la Plana de Castellón (Castellón)*, volúmenes I-V. Informe inédito. Centro de documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

- 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.
- Ryan, J.N. y Elimelech, M. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 107, 1-57.
- 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, 409-411.
- Sanejament d'Aigües. 1997. *Col.lectors generals i estació depuradora d'aigües residuals d'Onda, Betxí i Vila-real*. Informe Inédito. Centro de documentación de la Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- Sanejament d'Aigües. 2002. *Nota de prensa del 05-10-2002: la entidad de saneamiento invierte 2'9 millones de euros en la explotación de la depuradora de Onda, Betxí, Vila-real*. Informe Inédito. Centro de documentación de la Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- Sanejament d'Aigües. 2004. *Catálogo de depuradoras*. Informe Inédito. Centro de documentación de la Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transports de la Generalitat Valenciana, Valencia.
- 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*. Springer, Berlin, 537 pp (181-206).
- Schuster, E. 1991. The behavior 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.
- 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, 245-246.
- Tritlla, J. y Solé, J. 1999. A new dated Cretaceous hydrothermal event in the Iberian Ranges (Eastern Spain) and its significance within the Mesozoic thermal history in the Iberian Peninsula. *Ore Geology Reviews*, 15, 243-259.

Recibido: julio 2009

Revisado: noviembre 2009

Aceptado: marzo 2010

Publicado: julio 2010

