

Búsqueda de Especies Vegetales en el Distrito de Almadén, para su Posterior Uso en Técnicas de Fitorremediación de Espacios Contaminados por Mercurio

/ MAITE VILLADÓNIGA * / ROCÍO MILLÁN / ROBERTO GAMARRA / THOMAS SCHMID / ANA ISABEL CARDONA / MARÍA JOSÉ SIERRA / SANDRA CARRASCO

Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) Avda. Complutense 22, 28230 Madrid, Spain.

*The Almadén mining district (Ciudad Real, Spain) has been for centuries the biggest mercury mine of cinnabar (mercury sulphide). As a result of this activity and of the lithological nature of the area, its soils have high levels of mercury, a heavy metal considered one of the most toxic pollutants in a global scale. The search for solutions in techniques such as phytotechnology, requires the study of mercury contaminated soils and the identification of optimal plant species for this purpose. To recover areas affected by the accumulation of mercury due to mining, it has been proposed the use of plant species that accumulate mercury. For the experimental work 10 plots were selected, with total mercury content between $5.03 \pm 0.43 \text{ mg kg}^{-1}$ and $1710 \pm 43 \text{ mg kg}^{-1}$. The vegetation of the area has been also characterized in search of tolerant species and mercury accumulating ones, to assess their potential use in the restoration process. This paper presents the results for two species such as *Marrubium vulgare*, which accumulates in aerial part $38.5 \pm 3.15 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Hg}$, and *Rumex induratus*, which accumulates in aerial part $2.16 \text{ mg} \pm 22.68 \text{ kg}^{-1}$ of Hg. Both can be considered suitable for the phytoremediation of areas contaminated by mercury.*

INTRODUCCIÓN

Uno de los impactos más graves que sufre el suelo como consecuencia de la actividad minera de sulfuros es la contaminación por metales pesados. Dentro de los metales pesados destaca el mercurio por su toxicidad y por ser un contaminante a escala global. El mercurio se extrae principalmente del cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS). La forma metálica se destila a partir del mineral cinabrio extraído mediante su calentamiento en hornos a temperaturas superiores a los 540 °C. De esta manera se vaporiza el mercurio contenido en el mineral, para después captar y enfriar los vapores obteniendo así el mercurio metálico líquido.

El distrito minero de Almadén (Ciudad Real, España) constituye la concentración natural de sulfuro de mercurio mas grande y antigua del mundo, ocupando un área de alrededor de 300 Km². La geología de Almadén se caracteriza por series de depósitos de mercurio mineral, predominantemente en forma de cinabrio (HgS), aunque también se encuentra presente el mercurio elemental (Hg⁰), que en algunos depósitos es abundante. Además ha soportado actividad minero-metalúrgica durante más de 2000 años.

Por todo esto, Almadén es uno de los casos de contaminación derivada de minería más importantes a nivel mundial.

La fitorremediación o fitorrecuperación del suelo se evidencia como una solución, ya probada, para la remediación de espacios contaminados. Esta técnica se basa en la utilización de vegetación, asociada al posible uso combinado de enmiendas edáficas y técnicas agronómicas para retener los contaminantes del suelo, o disminuir o eliminar su toxicidad (Chaney et al., 1997; Iskandar y Adriano, 1997). En relación con los metales pesados, se diferencia entre la fitoextracción (uso de plantas para extraerlos contaminantes del suelo y transportarlo a su parte aérea, eliminándolos del suelo), y fitoestabilización (uso de plantas para limitar la biodisponibilidad de los metales tóxicos del suelo, reduciendo su movilidad).

El objetivo principal planteado en este trabajo es la búsqueda de soluciones, enfocadas hacia el tratamiento de suelos contaminados por mercurio mediante técnicas de fitorremediación. El distrito de Almadén conforma un escenario perfecto para dimensionar el alcance de un contaminante tan importante como el mercurio,

además de procurar un espacio en el que poder trabajar con vegetación natural presente en la zona.

MATERIAL Y MÉTODOS

La contaminación actual de Almadén proviene de la deposición de mercurio atmosférico, como consecuencia de la actividad de explotación y transformación llevada a cabo durante siglos. Debido al gran tamaño del distrito y al tiempo de explotación, las emisiones de mercurio producidas hacia el agua, suelo y atmósfera, hacen que esta zona pueda considerarse una de las más afectadas, por este metal, del mundo. (Millán et al, 2006; Higuera et al, 2000)

Para el estudio de la zona se han seleccionado diez parcelas atendiendo a dos factores: la composición florística y el impacto causado por la actividad minera. Por cada parcela se recogieron muestras de vegetación, rizosfera y suelo.

Las parcelas numeradas como 1, 2, 3, 4 y 7, no han sufrido el impacto directo de la minería, pero si, el depósito atmosférico de mercurio debido a actividades mineras cercanas a la zona. En cambio, las parcelas 5, 6, 8, 9 y 10 se seleccionaron para el estudio de la zona.

palabras clave: cinabrio, mercurio, Almadén, fitorremediación, factor de transferencia.

key words: cinnabar, mercury, Almadén, phytoremediation, transfer factor

naron por ser zonas de actividad minera directa, siendo las parcelas 8, 9 y 10 tres zonas de extracción de mineral, la parcela 5 una antigua zona metalúrgica y, finalmente, la parcela 6 se corresponde a una escombrera de minería.

En las muestras de suelo se cuantificó la concentración total de mercurio y su fracción fácilmente disponible, correspondiendo ésta a la suma de la fracción soluble e intercambiable, según el procedimiento de extracción secuencial desarrollado por Sánchez et al. (2005).

Las muestras vegetales han sido primeramente tratadas en baño de ultrasonidos, para eliminar la contaminación externa, y secadas a temperatura ambiente. Para obtener la concentración de mercurio tanto en suelo como en planta se ha utilizado el Advanced Mercury Analyser (AMA-254, LECO Company)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el análisis de los resultados se obtiene la *Tabla 1*, en la que se puede observar que todas las parcelas están caracterizadas por una elevada concentración de mercurio total, siendo los valores más altos los de las parcelas que corresponden a los lugares en los que la actividad antropogénica ha sido importante. Además se observa que la fracción fácilmente disponible representa un pequeño porcentaje del mercurio total y no se encuentra relacionado de forma proporcional, deduciendo que la valoración del mercurio total no sería suficiente para caracterizar el estado de una zona. Por último se observa también que las parcelas 5 y 6 son las que poseen una mayor concentración de la fracción fácilmente disponible, siendo lógico este resultado por la actividad soportada en estas zonas de movimiento y transformación de materiales.

En líneas generales, si bien la toxicidad del mercurio se considera alta, la vegetación estudiada no muestra síntomas de dicho daño. Esto se debe a que a pesar del alto fondo que existe en la zona, la disponibilidad de este elemento es muy baja como se observa en la fracción fácilmente disponible, siendo la que impacta en la vegetación.

Tras el análisis inicial de suelos se seleccionaron, en las parcelas 5 y 6, especies que toleraban la presencia del metal en sus concentraciones más altas y que podrían ser utilizadas en técnicas de fitorremediación si presentaran una acumulación alta del metal. Por un lado en la parcela 5 se recogió la especie

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
[Hg]T	146	5.03	12.8	21.3	550	1710	5.53	69.8	122.4	118
mg kg ⁻¹	±13	±0.43	±1.2	±1.1	±58	±43	±0.49	±6.8	±7.5	±12
[Hg]S	0.0227	0.0417	0.0323	0.085	1.04	0.609	0.0453	0.033	<0.02	0.021
mg kg ⁻¹	±0.0022	±0.0037	±0.0017	±0.005	±0.033	±0.013	±0.0058	±0.021		±0.0025
[Hg]I	0.36	0.285	0.274	0.281	4.4	7.3	0.182	0.254	1.2	0.149
mg kg ⁻¹	±0.026	±0.019	±0.024	±0.024	±2.3	±1.3	±0.012	±0.008	±0.1	±0.052

Tabla 1. Concentración de mercurio en los suelos de las parcelas seleccionadas. [Hg]T: Concentración de mercurio total; [Hg]S: Mercurio soluble; [Hg]I: Mercurio intercambiable

Marrubium vulgare, abundante en la zona, obteniendo una concentración en parte aérea de 38.5 ± 3.15 mg kg⁻¹ de Hg. Mientras que en la parcela 6 se recogió *Rumex induratus* que en su parte aérea mostraba una concentración de 22.68 ± 2.16 mg kg⁻¹ de Hg.

Ambas concentraciones son consideradas altas, por lo que se pasó a calcular el factor de transferencia de la fracción fácilmente disponible (FTd), también llamado factor de bioacumulación. Este factor calcula la relación entre la concentración de elemento en planta y la concentración de elemento en suelo. Puede calcularse referido tanto a la parte aérea como a la raíz, pues la acumulación en las distintas partes de la planta es diferente. Este factor es considerado como un índice de la eficacia de la planta en extraer el metal pesado del suelo en el que crece. Conociendo el factor de transferencia y la capacidad de producción de biomasa se puede calcular el número de ciclos para cada especie y número de ejemplares necesarios para reducir en un porcentaje determinado la contaminación de un suelo. El factor de transferencia teniendo en cuenta el elemento disponible es el indicador más adecuado de la capacidad de la planta para absorber el Hg disponible en el suelo (Esteban, 2007).

En ambos casos el FTd ha dado como resultado un valor por encima de 1, indicando que se produce una translocación a la parte aérea de la planta y por tanto la transferencia de la fracción más fácilmente disponible del mercurio contenido en el suelo. En el caso del *Marrubium vulgare* el FTd es de 4.9 y en el del *Rumex induratus* de 2.6. Ambos superiores a un factor de 1, que como indica Baker (1981) es característico de plantas acumuladoras.

CONCLUSIONES

Los contenidos de mercurio en suelos son altos pero considerados normales en la zona dada la anomalía geológica sobre la que se sitúa. No obstante, esta zona ha estado sometida a un impacto antrópico derivado de la minería del mercurio.

Un factor a tener en cuenta para la caracterización de la zona, además de la cuantificación del contenido total de mercurio

y su distribución, es la identificación de la fracción fácilmente disponible que será la que influya e indique la transferencia suelo-planta.

La capacidad de acumulación de Hg de *Rumex induratus* y *Marrubium vulgare* las hace candidatas para su uso en revegetación y/o fitoestabilización de estos suelos con altos contenidos de mercurio. *Rumex induratus*, por sus especiales características como colonizadora, podría ser además, utilizada también en revegetación no sólo de suelos, si no de zonas como escombreras, taludes, etc.

Futuros estudios se plantean enfocados en la búsqueda del aumento de biomasa de las especies vegetales seleccionadas como mejores bioacumuladoras de metales pesados y su implementación en campo.

BIBLIOGRAFÍA

- Baker, A.J.M (1981): Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition.*, 3 (1-4), 643-654.
- Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S., Baker, A.J.M. (1997): Phytoremediation of soil metals. *Curr. Op. Biotechnol.* 8, 279-284.
- Esteban, E. (2007): Transferencia suelo-planta de los metales pesados. in "Contaminación de suelos. Tecnologías para su recuperación", Millán, R. & Lobo, C., ed. CIEMAT, 239-252
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D. (2000): The Almadén mercury metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization preceded at an intraplate tectonic setting. *Revista de la Sociedad Geológica de España.* 13, 105-119.
- Iskandar, I.K. & Adriano, D.C. (1997): Remediation of soils contaminated with metals. *Adv. Environ. Sci., Science Review Northwood, UK.* Pp.255.
- Sánchez, D.M., Quejido, A.J., Fernández, M., Hernandez, C., Schmid, T., Millán, R., Vera, R., González, M., Aldea, M., Martín, R., Morante, R. (2005): Mercury and trace elements fractionation in Almadén soils through the application of different sequential extraction procedures. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 1507-1513
- Millán, R., Gamarra, R., Schmid, T., Sierra, M.J., Quejido, A.J., Sánchez, D.M., Cardona, A.I., Fernández, M., Vera, R. (2006): Mercury content in flora and soils for the Almadén minino area (Spain). 368, 79-87