



TESIS DOCTORAL

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SERVICIOS ECOSISTÉMICOS AFECTADOS POR MINERÍA METÁLICA. PROPUESTAS DE RECUPERACIÓN HACIA MODELOS SOSTENIBLES

María González Morales

Desarrollo Territorial Sostenible

Con la conformidad de la directora y codirector:

M^a Ángeles Rodríguez González

Luis Fernández Pozo

Esta tesis cuenta con la autorización de la directora y codirector de la misma y de la Comisión Académica del programa. Dichas autorizaciones constan en el Servicio de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Extremadura.

2023



TESIS DOCTORAL

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SERVICIOS
ECOSISTÉMICOS AFECTADOS POR MINERÍA METÁLICA.
PROPUESTAS DE RECUPERACIÓN HACIA MODELOS
SOSTENIBLES**

María Gonzalez Morales

Desarrollo Territorial Sostenible

2023

*No existen límites para lo que puedes lograr,
excepto los límites que te impones a ti misma.*

(Katherine Johnson)

Tú siempre uno a uno

(Mi abuelo, Victoriano)

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas me gustaría agradecer a mis directores de tesis, M^a Ángeles Rodríguez González y Luis Fernández Pozo, que confiaron en mi desde el principio y me dieron la oportunidad de emprender esta aventura. Gracias por apoyarme no solo en lo profesional, sino también en lo personal.

M^a Ángeles desde que fuiste mi profesora en tercero de carrera hemos tenido miles de conversaciones y me has dado cientos de consejos, para mí has sido, eres y serás como una madre a la que abrazar y con la que desahogarme. Hoy en día sé que sin ti y sin tu confianza no hubiera llegado donde estoy ahora mismo, gracias por todo.

Luis quiero que sepas que a pesar de que pasen los años, nunca olvidaré tu famosa frase: "*muchacha tu tranquila*", esa frase que me sigue poniendo de los nervios con tan solo escuchar "*muchacha*", porque ya sé lo que viene después. Gracias por todo lo que me has enseñado durante estos años y por esos días de campo en los que no sabía si iba a llegar viva a casa, pero que a la vez me daban la vida por las risas que nos echábamos.

Gracias también a todas esas personas que me han apoyado cuando más lo he necesitado y que me han dado ánimos para seguir en este camino, vosotros sabéis bien quienes sois.

Por último, pero no menos importante, me gustaría dar un gracias enorme a mis padres, mi hermana, mi abuelo, mis abuelas y a mi pareja. Gracias por estar a mi lado, por escuchar mis preocupaciones y temores, por soportar mis ausencias, por los consejos que me habéis dado y por recordarme constantemente que yo podía conseguirlo. Vuestra confianza en mí ha sido mi faro en los momentos de duda, y vuestro amor incondicional me ha dado la fuerza para no rendirme.

Este logro no es solo mío, sino también vuestro.

RESUMEN

La minería es motor económico y social, pero provoca numerosos impactos ambientales. Los residuos mineros contienen metal(oid)es que afectan a los servicios ecosistémicos (SE), lo que se traduce en suelos inseguros, entre otros, para la producción de alimentos. Se ha realizado un diagnóstico ambiental de suelos, plantas y aguas en dos áreas mineras abandonadas de esfalerita del complejo minero Azuaga-Berlanga (Extremadura). Los valores obtenidos del Índice de geoacumulación indican que toda el área de estudio está extremadamente contaminada por talio. Se encontraron niveles críticos totales de plomo, zinc, talio y cromo en los suelos cercanos a las fuentes de contaminación, que superan el Nivel Genérico de Referencia (NGR). Afectando negativamente a la salud humana y del ecosistema y, como consecuencia, a los SE, especialmente a los clasificados como de abastecimiento y culturales. Por ello, sería recomendable tomar medidas para el control de la degradación y erosión del suelo, la calidad del agua de abastecimiento y realizar un seguimiento del estado de los suelos agrícolas. Además, se identificaron ciertas plantas que podrían utilizarse para la descontaminación de estas áreas, por su capacidad de tolerar elevadas concentraciones de Pb y Zn. Lo innovador de esta investigación radica en dos aspectos: (i) una propuesta holística para el análisis de los compartimentos ambientales como una red interconectada e interdependiente en términos de impactos y sus repercusiones en los SE, y (ii) la aplicación, en su desarrollo, del modelo DPSIR, para la gestión sostenible del sistema sin renunciar a las necesidades de la sociedad.

Índice de general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
1. TESIS PRESENTADA POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES	1
2. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	5
2.1. RECURSOS MINERALES METÁLICOS	5
2.1.1. Demanda de recursos metálicos.....	6
2.1.2. Impactos derivados de la minería metálica.....	8
2.2. AFECCIÓN DE SERVICIOS ECOSISTÉMICOS POR ACTIVIDADES MINERAS	13
2.2.1. El suelo como proveedor de servicios ecosistémicos	19
2.2.2. Impactos de la minería metálica sobre el suelo	22
2.3. ELEMENTOS TÓXICOS Y SU REPERCUSIÓN EN LA SALUD HUMANA Y DE LOS ECOSISTEMAS.....	23
2.3.1. Impactos de la minería metálica sobre la salud humana y de los ecosistemas	24
2.3.2. Legislación sobre suelos contaminados.....	33
2.3.2.1 <i>Nivel europeo</i>	33
2.3.2.2 <i>Nivel estatal</i>	35
2.3.2.3 <i>Nivel autonómico</i>	36
2.4. LA ECONOMÍA CIRCULAR COMO MODELO DE GESTIÓN SOSTENIBLE DE LAS ACTIVIDADES MINERAS.....	40
2.4.1. Gestión de residuos mineros	41

2.4.2. Economía Circular en la recuperación de Servicios Ecosistémicos.....	43
2.5. LA MINERÍA METÁLICA EN EXTREMADURA	47
2.5.1. Yacimientos metálicos más importantes en Extremadura.....	49
2.5.2. Complejo minero Azuaga-Berlanga	51
2.5.2.1. <i>Mina La Sierra</i>	54
2.5.2.2. <i>Mina San Rafael</i>	57
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	61
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL.....	64
5. CONCLUSIONES GENERALES.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71
CAPÍTULO I.....	104
1. INTRODUCTION	108
2. MATERIALS AND METHODS.....	111
2.1. DESCRIPTION OF THE STUDY AREA	111
2.2. SAMPLING	111
2.3. MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF DUMP (ROCKS).....	112
2.4. PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOILS, TAILINGS, AND SLUDGES.....	112
2.5. DATA ANALYSIS	112
2.5.1. Geoaccumulation Index (Igeo)	112
2.5.2. Contamination factor (Cf).....	112
2.5.3. Degree of contamination (Cdeg).....	112
2.5.4. Pollution Load Index (PLI)	112
2.5.5. Generic reference levels	112
2.5.6. Spatial distribution of pollution.....	112
3. RESULTS AND DISCUSIÓN.....	113
4. CONCLUSIONS.....	117
REFERENCES.....	117
CAPÍTULO II	131
1. INTRODUCTION	135
2. MATERIALS AND METHODS.....	137
2.1. THE STUDY AREA.....	137

2.2. SAMPLING	139
2.3. MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF DUMP AND SOILS	139
2.4. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF DUMP, SOILS, PLANT TISSUES, AND MINING SLUDGE.....	139
2.5. DATA ANALYSIS.....	139
2.5.1. Soil Accumulation Index.....	139
2.5.2. Generic Reference Levels.....	140
2.5.3. Spatial Distribution of the Contamination	140
2.5.4. Statistics Analysis	140
2.5.5. Bioaccumulation Factor (BF).....	140
2.5.6. Vegetal Cover.....	140
3. RESULTS.....	140
3.1. SPATIAL DISTRIBUTION OF THE CONTAMINATION.....	142
3.2. VEGETATION	144
4. DISCUSSION	145
5. CONCLUSIONS.....	148
6. REFERENCES	149
ANEXOS	161

Índice de figuras

Figura 1. Demanda mineral anual de tecnologías energéticas en 2050, proyectada bajo el escenario de 2 grados de la Agencia Internacional de Energía, en comparación con los niveles de producción de 2018. <i>Nota:</i> Adaptada de [8].	8
Figura 2. Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz). (a) Escombreras de la mina, (b) Ejemplo de impacto visual.	10
Figura 3. Ejemplo de impacto edafológico [16].	11
Figura 4. Río alterado por el drenaje ácido de minas en Riotinto (Huelva).	12
Figura 5. Emisiones de polvo generadas durante una voladura [20].	13
Figura 6. Clasificación de servicios ecosistémicos propuesta por la Evaluación de los Ecosistemas del Milenio.	14
Figura 7. Estructura jerárquica de CICES V5.1 que muestra cómo podrían clasificarse los “cereales”. <i>Nota:</i> Adaptada del documento V5.1 de CICES [32].	15
Figura 8. Descripción general de la estructura revisada de CICES (V5.1) para los SE bióticos (solo para los tres niveles superiores de clasificación). <i>Nota:</i> Adaptada de [32].	16

Figura 9. Descripción general de la estructura revisada de CICES (V5.1) para los SE abióticos (solo para los tres niveles superiores de clasificación). <i>Nota:</i> Adaptada de [32].	17
Figura 10. Modelo estándar del DPSIR. <i>Nota:</i> Adaptada de [44].	18
Figura 11. Comparación del modelo DPSIR con la cascada de SE. <i>Nota:</i> Adaptada de [45].	19
Figura 12. Vínculo entre las propiedades y funciones del suelo con los SE del suelo y los beneficios que estos aportan a las personas, utilizando el marco en cascada desarrollado por [33]. <i>Nota:</i> Adaptada de [66].	22
Figura 13. Tipos de fitorremediación. <i>Nota:</i> Adaptada de [208].	45
Figura 14. Subdivisión del Macizo Hespérico con la localización del Batolito de Los Pedroches y la Zona de cizalla Badajoz-Córdoba. <i>Nota:</i> Adaptada de [227], [228].	48
Figura 15. Ubicación de las zonas de estudio.	52
Figura 16. Geología de la zona de estudio [239].	53
Figura 17. Área de estudio Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).	54
Figura 18. Embalse de Azuaga (Badajoz).	55
Figura 19. Depósitos de lodos de estériles Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).	55
Figura 20. Escombrera Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).	56
Figura 21. Infraestructuras abandonadas Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).	56
Figura 22. Vista satelital de la Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).	57
Figura 23. Infraestructuras abandonadas de la Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).	58
Figura 24. Escombreras Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).	58
Figura 25. Plataforma de lodos de estériles Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).	59
Figura 26. Lodos de estériles presentes en la Mina San Rafael (Azuaga Badajoz).	65

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación y usos de metales y metaloides [3].....	6
Tabla 2. Funciones principales del suelo [30], [62]–[64].	21
Tabla 3. Comunidades Autónomas con normativa sobre NGR de metales pesados para suelos contaminados.....	37
Tabla 4. Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza extraídos del Decreto 49/2015 [156].....	39

1. TESIS PRESENTADA POR DE COMPENDIO

PUBLICACIONES

1. TESIS PRESENTADA POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES

La presente Tesis Doctoral está elaborada en el formato de compendio de publicaciones, según el Artículo 33 de la Resolución de 14 de diciembre de 2021, por el que se aprueba la Normativa Reguladora de los Estudios de Doctorado (DOE de 28 de diciembre de 2021), e incluyen los siguientes artículos, publicados en revistas científicas internacionales indexadas en el Journal Citation Reports (JCR):

1. **«Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals»**

María González-Morales, Luis Fernández-Pozo, M^a Ángeles Rodríguez-González.

Environmental Research, 2022. 214(4), 114036.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036>

Factor de impacto (2021): 8.431

2. **«Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal»**

María González-Morales, M^a Ángeles Rodríguez-González, Luis Fernández-Pozo.

Toxics, 2023. 11(3), 275.

DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics11030275>

Factor de impacto (2021): 4.472

En la presente Tesis Doctoral se incluyen además otras publicaciones científicas derivadas de esta investigación.

Publicaciones en revistas científicas (Otras publicaciones derivadas)

1. Artículo científico. M. González-Morales; I. Gago; J. Urbano; L. Fernández-Pozo; M.A. Rodríguez. 2023. Distribución espacial de metales contaminantes procedentes de la minería. Revista de Ciências Agrárias. 45-4, pp.680-684.
2. Artículo científico. I. Gago; M. González-Morales; J. Urbano; L. Fernández-Pozo; M.A. Rodríguez. (2/5). 2023. *Lavandula stoechas* L. como especie fitorremediadora. Revista de Ciências Agrárias. 45-2, pp.685-689.

Publicaciones en libros científicos (Otras publicaciones derivadas)

1. Capítulo de libro. 2022. María González Morales; Luis Fernández Pozo; M^a Ángeles Rodríguez González. Potencial fitorremediador de la especie *Retama sphaerocarpa* en la gestión de ecosistemas de áreas mineras. *La transferencia de los resultados de la investigación para el desarrollo territorial sostenible*. Dykinson S.L. pp.1-757. ISBN 978-84-1122-431-4.
2. Libro o monografía científica. Luis Fernández Pozo; María González Morales; M^a Ángeles Rodríguez González; María Blázquez Rodríguez. 2021. Distribución de metales pesados en suelos y plantas presentes en los alrededores de una antigua mina abandonada. Editorial Ocronos. pp.1-60. ISBN 978-84-18507-73-1.

Comunicaciones presentadas en congresos

1. María González Morales; M^a Ángeles Rodríguez González; Luis Fernández Pozo. Aceite esencial de *Lavandula Stoechas* L. Extracción y caracterización. VI Jornadas doctorales de la Universidad de Extremadura. Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Extremadura y Asociación de Doctorandos Universidad de Extremadura. 2022. España. Póster.

2. María González Morales; M^a Ángeles Rodríguez González; Luis Fernández Pozo. Minería metálica en fase de abandono: impactos en el medio ambiente y en la salud de los ecosistemas. VIII Seminario en Desarrollo Territorial Sostenible. Programa de Doctorado en Desarrollo Territorial Sostenible de la Universidad de Extremadura. 2022. España. Comunicación oral.
3. María González Morales; Luis Fernández Pozo; M^a Ángeles Rodríguez González. Potencial fitorremediador de la especie *Juncus acutus* en la gestión de ecosistemas de áreas mineras. IX Jornadas de Jóvenes Investigadores. Instituto de Cerámica y Vidrio - Madrid. 2021. España. Comunicación oral.
4. María González Morales; Luís Fernández Pozo; M^a Ángeles Rodríguez González. Valoración de la erosión ocasionada por actividades mineras aplicando la tecnología LIDAR. V Jornadas Doctorales UEX. Asociación de Doctorandos de la UEx (ADUEX). 2021. España. Póster.
5. María González Morales. Potencial fitorremediador de la especie *Retama sphaerocarpa* en la gestión de ecosistemas de áreas mineras. Congreso Internacional Virtual sobre “La Trasferencia de los Resultados de la Investigación para el Desarrollo Territorial Sostenible”. Instituto Universitario de Investigación para el Desarrollo Territorial Sostenible (INTERRA). 2021. España. Comunicación oral.
6. María González Morales; Luís Fernández Pozo; M^a Ángeles Rodríguez González. Aplicación de la tecnología LIDAR en el estudio de procesos erosivos en un área minera abandonada. Congreso Ibérico Suelo y Desarrollo Sostenible: Desafíos y Soluciones. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 2021. Portugal. Póster.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN GENERAL

2.1. RECURSOS MINERALES METÁLICOS

Un **recurso mineral** es cualquier material inorgánico que se concentra de manera natural en la corteza terrestre, tanto en la superficie como en el subsuelo y que, al ser útil para el ser humano, se extrae con fines económicos [1].

Las concentraciones anómalas de sustancias minerales metálicas (debido a diferentes procesos geológicos) se conocen como yacimientos minerales [2]. Para que su explotación sea rentable desde el punto de vista económico con los medios tecnológicos disponibles, el yacimiento debe poseer una riqueza o concentración muy superior a su concentración media en la corteza terrestre. Sin embargo, al ser recursos naturales no renovables, el periodo de explotación de sus yacimientos es limitado [1], [3].

Los **recursos minerales metálicos** son aquellos minerales que contienen uno o varios metales (hierro, plomo, zinc, cobre, cromo, etc.), utilizados como materias primas básicas para la fabricación de multitud de productos industriales. Los recursos metálicos son los más abundantes del planeta, y hasta día de hoy, se han estado extrayendo a mayor velocidad a la que la naturaleza los repone. En la Tabla 1 se muestran algunos usos de los principales metales y semimetales o metaloides [3].

Tabla 1. Clasificación y usos de metales y metaloides [3].

Categorías	Metales	Principales usos
Metales ferrosos	Hierro, manganeso, cromo	Transporte, construcción, máquinas y herramientas
Metales ligeros	Aluminio, magnesio, titanio	Transporte, construcción, máquinas y herramientas
Metales base	Cobre, zinc, plomo, níquel, cobalto, antimonio	Comunicaciones, máquinas y herramientas
Metales raros	Estaño, wolframio, molibdeno, vanadio, niobio, tierras raras (lantánidos La-Lu, e Y)	Transporte, construcción, máquinas, herramientas industria química
Metales muy raros	Berilio, gadolinio, germanio, indio	Medicina, electrónica, telecomunicaciones
Metales radiactivos	Uranio, torio, actínidos y transuránicos	Medicina, energía
Metales preciosos	Oro, plata, elementos del grupo platino	Electrónica
Metaloides	Arsénico, antimonio, selenio, telurio	Industrias varias
Metales alcalinos y alcalino térreos	Litio, rubidio, cesio	Baterías, electrónica

2.1.1. Demanda de recursos metálicos

La minería ha sido y sigue siendo crucial para el desarrollo del ser humano, puesto que prácticamente la totalidad de los bienes de consumo requieren del empleo de recursos minerales y metales. Sin embargo, la intensa tecnificación de la sociedad hace que el grado de dependencia respecto a estas materias primas metálicas sea cada vez mayor.

Por otro lado, la puesta en marcha de un plan estratégico para la transición hacia energías limpias [4], con la fabricación de paneles solares, turbinas eólicas y/o baterías, así como el propósito de limitar el calentamiento global por debajo de 2°C [5], conlleva una demanda significativa de algunos metales y minerales como cobre, litio, oro, coltán, cobalto, uranio, grafito, tierras raras, wolframio, magnesio, etc. Pero también se requiere el uso de metales en la industria de la

robótica, domótica o tecnología puntera de salud, en vehículos eléctricos, aparatos domésticos y/o industriales con eficiencia energética, en la captura de carbono o en dispositivos para el almacenamiento de energía.

Ya en 2017, el Banco Mundial publicó un informe en el que dejaba clara la necesidad de recursos metálicos para acometer la transición energética impuesta por el acelerado cambio climático y conseguir un futuro bajo en carbono [6]. Por fin, el reconocimiento por parte de las autoridades políticas de que la civilización no avanzará sin materias primas minerales y metálicas ha hecho que, estas materias primas minerales se hayan convertido en una estrategia prioritaria en la agenda política de la Comisión Europea, Gobierno de España y Comunidades Autónomas [7]. En agosto de 2022, se aprobó la “Hoja de Ruta para la gestión sostenible de las materias primas minerales”, que busca lograr la máxima eficiencia e implantación de la economía circular en las cadenas de valor del suministro de materias primas minerales, integrando y concretando objetivos y líneas de actuación de la Estrategia España Circular 2030, para la industria extractiva [4]. El principal objetivo es reforzar la autonomía estratégica de España para el abastecimiento de suministros clave para la transición energética.

Un nuevo informe del Banco Mundial señaló en 2020 que la producción de algunos minerales, como el grafito, litio o cobalto, podrían experimentar un aumento de casi un 500 % hasta 2050 (Figura 1a), si se pretende satisfacer la creciente demanda de tecnologías de energía limpia [8]. Igualmente, estimó la necesidad de más de 3000 millones de toneladas de minerales y metales para la implementación de la energía eólica, solar y geotérmica, así como el almacenamiento de energía (Figura 1b), si se busca la reducción de la temperatura por debajo de los 2 °C en el futuro (escenario de 2 grados de la Agencia Internacional de Energía) [9]. El informe también enfatiza la importancia del reciclaje y la reutilización de minerales.

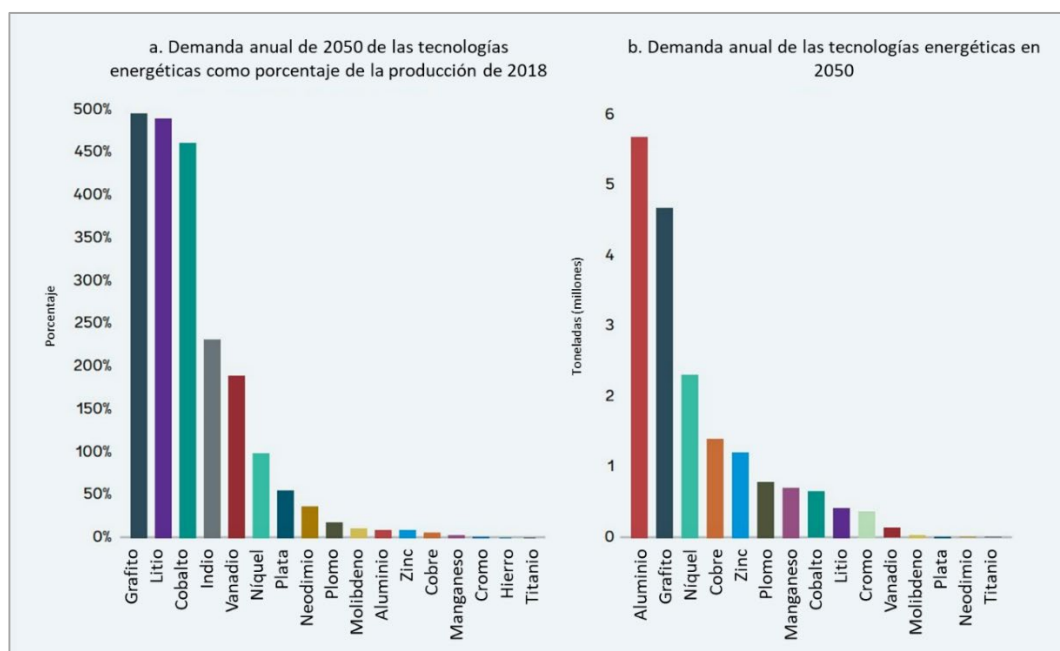


Figura 1. Demanda mineral anual de tecnologías energéticas en 2050, proyectada bajo el escenario de 2 grados de la Agencia Internacional de Energía, en comparación con los niveles de producción de 2018. *Nota:* Adaptada de [8].

La preocupación europea por conseguir la neutralidad climática en 2050 entraña el riesgo de sustituir la dependencia de combustibles fósiles, por la dependencia de minerales críticos. En este sentido, y para evitar que algunos monopolios sobre la producción de minerales estratégicos (como China) dificulten la diversificación del mercado y obliguen a la importación, deberían concentrarse esfuerzos en potenciar los recursos nacionales y/o europeos, potenciando como ya se ha dicho, el reciclado de materias minerales [10].

2.1.2. Impactos derivados de la minería metálica

Aunque las actividades mineras son imprescindibles para el desarrollo de la humanidad, como ya ha quedado patente en el apartado anterior, una buena parte de la sociedad critica duramente la minería, aun siendo grandes consumidores de metales. Es innegable que, desde un punto de vista ambiental, son actividades que ocasionan graves daños, a veces irreversibles, cuando se actúa sin un buen plan de gestión y restauración.

La explotación de yacimientos metálicos en cualquiera de sus fases de actuación (exploración, desarrollo y preparación de la actividad en sí, explotación y tratamiento/beneficio de los minerales extraídos) introduce numerosas alteraciones sobre el medio ambiente, con independencia de que las operaciones se realicen a cielo abierto o mediante minería subterránea [11], [12]. Desde el punto de vista ambiental, la minería a cielo abierto genera mayores impactos al requerir la apertura de grandes huecos y generar importantes depósitos de estériles. En el caso de la minería subterránea, los cambios morfológicos no son tan acusados, pero los terrenos en los que se sitúan las labores mineras pueden verse afectados como consecuencia de subsidencias o cambios hidrológicos. La magnitud de los impactos dependerá de las características y valores ambientales del territorio afectado, pero en todos los casos se producirá la eliminación de cobertera superficial y remoción de grandes volúmenes de la roca. En ambos casos, todo el material que no se procesa se acumula normalmente en escombreras y balsas de lodos, que pueden ocasionar elevados riesgos de contaminación, dependiendo de los materiales acumulados [13]. En el caso de sulfuros metálicos, este riesgo es especialmente peligroso, pues su oxidación da lugar a diversas sales solubles (sulfatos, sulfatos hidratados e hidroxisulfatos) que contaminan el aire pudiendo causar problemas respiratorios y contribuyendo al cambio climático [14].

Aunque los **impactos paisajísticos** son los más llamativos al causar contrastes discordantes de formas, contrastes cromáticos e impacto visual (Figura 2a,b), los compartimentos ambientales más dañados son el suelo, el agua y el aire.



Figura 2. Impacto ambiental en la Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz). (a) Acumulación de escombreras, (b) Impacto visual.

Los **impactos edafológicos** conllevan la eliminación directa del suelo que es ocupado de forma irreversible por escombreras, balsas, edificios o plantas de tratamiento (Figura 3). Esto conlleva un cambio en el uso tradicional del terreno y condiciona el establecimiento de la vegetación, influyendo negativamente en la fauna, y en los procesos ecológicos y erosivos. Los contaminantes que afectan a los suelos mineros pueden ser sólidos (escombreras), líquidos (infiltración de lixiviados) o gaseosos. Estos últimos (SO_2 , SO_3), pueden ser incorporados al agua de lluvia y formar soluciones (diluidas) de ácido sulfúrico que retornarán al suelo en forma de lluvia ácida afectando negativamente a microorganismos, plantas, animales y sus relaciones ecosistémicas [15]. En el punto 2.2.2. de la

presente Tesis Doctoral se profundizará más en los impactos que tiene la minería metálica sobre el suelo.



Figura 3. Ejemplo de impacto edafológico [16].

Los **impactos hidrológicos** se traducen en una alteración de la calidad del agua, produciendo cambios en el pH, contenidos en O₂, materia orgánica, DBO, DQO, sólidos en suspensión, contenido en sales o un aumento de la temperatura. También es probable la alteración permanente en el drenaje superficial, modificando el balance de agua entre la infiltración y la escorrentía. Estas modificaciones en la morfología fluvial suponen alteración en el funcionamiento hidrológico de los ríos afectando a la fauna y flora fluvial y ribereña [1], [17].

Sin embargo, uno de los impactos hidrológicos más negativos es la acidificación de las aguas ocasionada por la oxidación de sulfuros metálicos, conocida como **drenaje ácido de minas** [18]. El vertido de aguas ácidas, corrosivas y ricas en sulfatos y metales pesados provoca la degradación de los ecosistemas fluviales (Figura 4), impide el consumo de estas aguas para abastecimiento, destruye la cubierta vegetal, contamina acuíferos y deja en el

medio metales libres, pudiéndose incorporar a la cadena trófica y afectar negativamente a la vida acuática [19].



Figura 4. Río alterado por el drenaje ácido de minas en Riotinto (Huelva).

Por su parte, los **impactos atmosféricos** son causados por la alteración de la calidad del aire y la contaminación acústica y por vibraciones. Durante la extracción mineral se liberan polvo (Figura 5) y otros gases tóxicos que pueden generar graves problemas respiratorios a los seres humanos y animales que habitan las zonas próximas. Además, son gases que pueden subir a la atmósfera y ser causantes del efecto invernadero, contribuyendo al cambio climático [14].



Figura 5. Emisiones de polvo generadas durante una voladura [20].

Pueden producirse también **impactos florísticos y faunísticos** debido a la eliminación o alteración de los hábitats terrestres, migración de especies o alteración de las cadenas tróficas [19], o **impactos socioeconómicos y culturales**, si bien estos últimos se pueden considerar impactos positivos, al proporcionar puestos de trabajo directos o indirectos, mejoras en la calidad de vida de la población, infraestructuras o en el patrimonio cultural, social y/o económico [21].

2.2. AFECCIÓN DE SERVICIOS ECOSISTÉMICOS POR ACTIVIDADES MINERAS

El término **servicios ecosistémicos (SE)** surgió en la década de los 70 con el movimiento ambientalista para establecer un vínculo entre los ecosistemas y el bienestar humano [22], [23]. Desde entonces el concepto de SE ha sido definido por varios autores [24]–[26], siendo la definición más empleada la propuesta en el año 2005 por la ONU en la Evaluación de los Ecosistemas del Milenio que los

define como “los beneficios que obtenemos los seres humanos directa o indirectamente de los ecosistemas” [27].

Los servicios ecosistémicos se pueden clasificar en diferentes categorías y subcategorías, dependiendo de la metodología utilizada [24], [28]–[32]. Las clasificaciones más comunes son las propuestas por:

- **Evaluación de los Ecosistemas del Milenio (MEA):** Es un proyecto internacional impulsado por las Naciones Unidas que se llevó a cabo entre los años 2001 y 2005, para evaluar el estado y tendencias de los ecosistemas de la Tierra y analizar el impacto de estos cambios en el bienestar humano (16). MEA establece 22 SE y los clasifica cuatro categorías (Figura 6): (I) abastecimiento, (II) regulación, (III) soporte y (IV) culturales [28].



Figura 6. Clasificación de servicios ecosistémicos propuesta por la Evaluación de los Ecosistemas del Milenio.

- Clasificación Internacional Común para los Servicios Ecosistémicos (CICES):** Es un marco conceptual internacional utilizado para clasificar y organizar los **servicios ecosistémicos “finales”**, que se definen como las contribuciones que los ecosistemas (ya sean naturales, seminaturales o altamente modificados) hacen al bienestar humano [33]. CICES fue desarrollado a partir de un trabajo sobre contabilidad ambiental realizado por la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA: *European Environment Agency*) [34]. La primera versión (V4.3) se publicó en el año 2013 [35], la cual fue modificada en 2018 por la V5.1 [32]. CICES es una clasificación jerárquica de cinco niveles: sección – división – grupo – clase – tipo de clase (Figura 7). Considera que los SE de soporte deben ser abordados como una parte integral de las funciones, procesos y estructuras que definen los ecosistemas. Por ello, divide los 96 SE incluidos en su última versión (V5.1) en tres secciones principales: (I) abastecimiento de las necesidades materiales y energéticas, (II) regulación y mantenimiento del medio ambiente para los humanos y (III) las características no materiales de los ecosistemas que afectan el estado físico y mental de las personas [32].

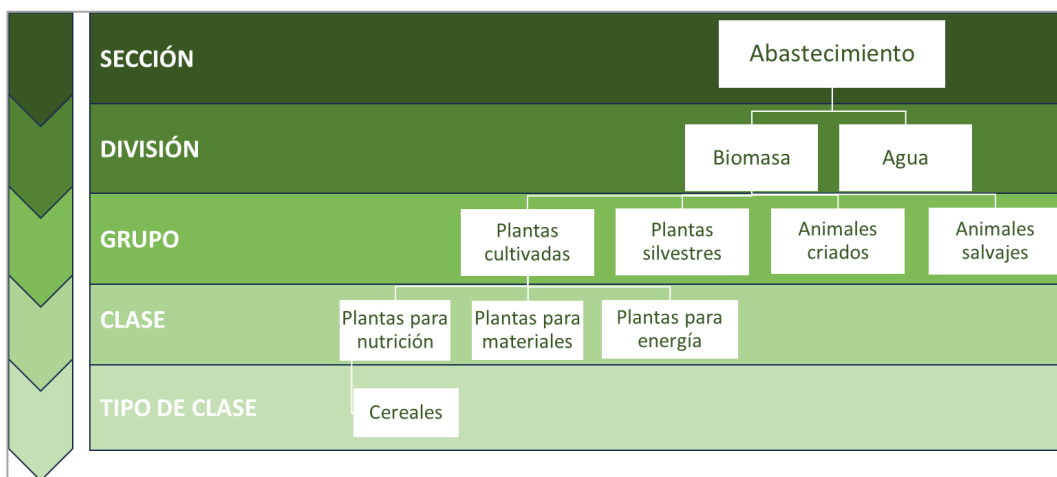


Figura 7. Estructura jerárquica de CICES V5.1 que muestra cómo podrían clasificarse los “cereales”. *Nota:* Adaptada del documento V5.1 de CICES [32].

En la presente Tesis Doctoral, se ha tomado como referencia la **Clasificación Internacional Común para los Servicios Ecosistémicos (CICES)** por ser una fuente científica aceptada internacionalmente que ha sido utilizada por varios autores [23], [36]–[40]. Aunque CICES V4.3 está basada en la clasificación de los servicios ecosistémicos de la Evaluación de Ecosistemas del Milenio [28], en su última versión (V5.1) se ha modificado el enfoque para reflejar investigaciones más recientes y ofrecer un nivel de detalle más alto mediante su estructura jerárquica. Además, la clasificación de CICES V5.1 hace una distinción entre los servicios bióticos que son los que están relacionados con los seres vivos (Figura 8) y los abióticos que son los que no se obtienen de los organismos vivos (Figura 9) [32].

Sección	División	Grupo
Aprovisionamiento (Biótico)	Biomasa	Plantas terrestres cultivadas para nutrición, materiales o energía. Plantas acuáticas cultivadas para nutrición, materiales o energía. Animales criados para nutrición, materiales o energía. Animales acuáticos criados para nutrición, materiales o energía. Plantas silvestres (terrestres y acuáticas) para nutrición, materiales o energía Animales salvajes (terrestres y acuáticos) para nutrición, materiales o energía
	Material genético de toda la biota (incluida la producción de semillas, esporas o gametos)	Material genético de plantas, algas u hongos Material genético de animales Material genético de organismos
	Otros tipos de servicios de aprovisionamiento a partir de fuentes bióticas	Otro
	Agua	Agua superficial utilizada para nutrición, materiales o energía Agua subterránea utilizada para nutrición, materiales o energía. Otros productos del ecosistema acuoso
Regulación y Mantenimiento (Biótico)	Transformación de insumos bioquímicos o físicos a los ecosistemas	Regulación de desechos o sustancias tóxicas de origen antropogénico por procesos bióticos Regulación de molestias de origen antropogénico
	Regulación de condiciones físicas, químicas, biológicas	Regulación de flujos de línea de base y eventos extremos Mantenimiento del ciclo de vida, protección del hábitat y del acervo genético Control de plagas y enfermedades Regulación de la calidad del suelo Condiciones del agua Composición y condiciones atmosféricas
	Otro tipo de servicio de regulación y mantenimiento por procesos bióticos	Otro
Cultural (Biótico)	Interacciones directas, in situ y al aire libre con sistemas vivos que dependen de la presencia en el medio ambiente	Interacciones físicas y experienciales con el entorno natural Interacciones intelectuales y representativas con el medio ambiente
	Interacciones indirectas, remotas, a menudo en interiores con sistemas vivos que no requieren la presencia en el medio ambiente	Interacciones espirituales, simbólicas y de otro tipo con el medio ambiente Otras características bióticas que no tienen valor de uso
	Otras características de los sistemas vivos que tienen un significado cultural	Otras

Figura 8. Descripción general de la estructura revisada de CICES (V5.1) para los SE bióticos (solo para los tres niveles superiores de clasificación). *Nota:* Adaptada de [32].

Sección	División	Grupo
Aprovisionamiento (Abiótico)	Agua	Agua superficial utilizada para nutrición, materiales o energía Agua subterránea utilizada para nutrición, materiales o energía. Otros productos del ecosistema acuoso
	Productos de los ecosistemas abióticos naturales no acuosos	Sustancias minerales utilizadas para nutrición, materiales o energía. Sustancias no minerales o propiedades de los ecosistemas utilizadas para la nutrición, los materiales o la energía Otras sustancias minerales o no minerales o propiedades de los ecosistemas utilizadas para la nutrición, los materiales o la energía
Regulación y Mantenimiento (Abiótico)	Transformación de insumos bioquímicos o físicos a los ecosistemas	Regulación de residuos o sustancias tóxicas de origen antropogénico por procesos abióticos Regulación de molestias de origen antropogénico
	Regulación de condiciones físicas, químicas, biológicas	Regulación de flujos de línea de base y eventos extremos Mantenimiento de las condiciones físicas, químicas, abióticas
	Otro tipo de servicio de regulación y mantenimiento por procesos abióticos	Otro
Cultural (Abiótico)	Interacciones directas, in situ y al aire libre con sistemas físicos naturales que dependen de la presencia en el medio ambiente	Interacciones físicas y experienciales con los componentes abióticos del medio ambiente Interacciones intelectuales y representativas con los componentes abióticos del medio natural
	Interacciones indirectas, remotas, a menudo en interiores con sistemas físicos que no requieren presencia en el medio ambiente	Interacciones espirituales, simbólicas y de otro tipo con los componentes abióticos del entorno natural Otras características abióticas que no tienen valor de uso
	Otras características abióticas de la naturaleza que tienen importancia cultural	Otro

Figura 9. Descripción general de la estructura revisada de CICES (V5.1) para los SE abióticos (solo para los tres niveles superiores de clasificación). *Nota:* Adaptada de [32].

Entender el concepto de servicios ecosistémicos es de vital importancia debido a que todos los países del mundo están interconectados con los ecosistemas y dependen de los servicios que éstos ofrecen [41]. En las últimas décadas, los avances tecnológicos y el aumento poblacional han ocasionado un gran deterioro en los SE. El grado de afectación de las actividades que se desarrollan sobre los ecosistemas depende de la manera como la sociedad percibe, valora y usa el medio ambiente [25], [26]. Si el daño a los ecosistemas continúa, estos no podrán seguir suministrando los bienes y servicios esenciales que suplen las necesidades humanas [42].

La minería metálica es una actividad fundamental para obtener recursos metálicos. Si la extracción de esos recursos no se hace de una forma sostenible y respetuosa con el medio ambiente, se podría producir la pérdida de hábitats naturales y la fragmentación de los ecosistemas, perjudicando los servicios ecosistémicos que estos brindan. Además, la minería metálica también puede afectar a los servicios de regulación reduciendo la calidad del agua, del aire y del suelo, así como modificar la biodiversidad y los ciclos de nutrientes [43].

Uno de los modelos conceptuales más utilizados para evaluar el impacto de la minería metálica sobre los SE es el de *Fuerza motriz-Presión-Estado-Impacto-Respuesta (DPSIR)* [del inglés, *driving forces (D)-pressure (P)-state (S)-impact (I)-response (R)*] desarrollado por la Agencia Europea de Medio Ambiente [44], [45]. Este modelo se centra en describir el impacto que tienen las acciones humanas en los ecosistemas [46]. El DPSIR parte de las interacciones sociales, las cuales son representadas por las **fuerzas motrices** y las **presiones** resultantes que causan cambios en el **estado** del medio ambiente, y que generan **impactos** en los ecosistemas. Las **respuestas** a estos impactos pueden ir dirigidas a la fuerza motriz, presión y/o estado, tal y como se muestra en la Figura 10 [47].

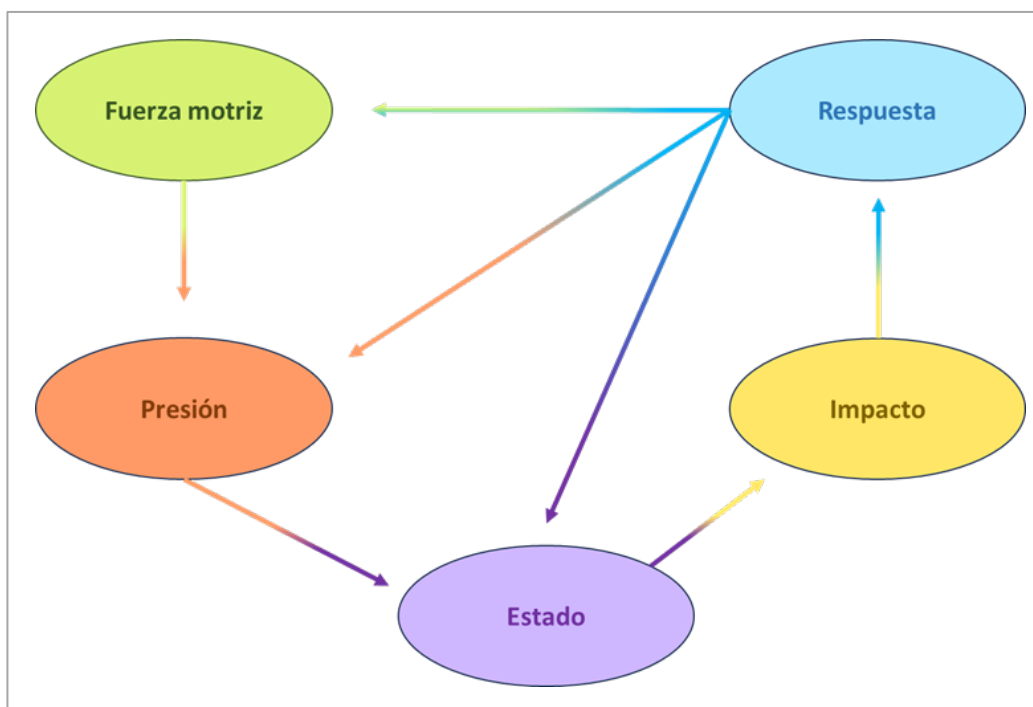


Figura 10. Modelo estándar del DPSIR. *Nota:* Adaptada de [44].

El modelo DPSIR y la cascada de SE propuesta por [33] muestran las relaciones entre el entorno natural y la sociedad. Ambos enfoques tienen algunas similitudes, pero se centran en diferentes aspectos de la interfaz medio ambiente-sociedad (Figura 11). El modelo DPSIR no considera los beneficios que ofrecen los ecosistemas, mientras que los SE no abordan los factores que provocan la degradación del medio natural. Por lo tanto, estos dos enfoques

pueden considerarse para evaluar la degradación ambiental y sus consecuencias en la provisión de servicios ambientales, lo que los hace especialmente útiles [48]–[50]. Es por eso que, en la presente Tesis Doctoral, se ha utilizado el modelo DPSIR para ver el impacto que han causado los residuos de un área minera abandonada sobre los SE de la zona.

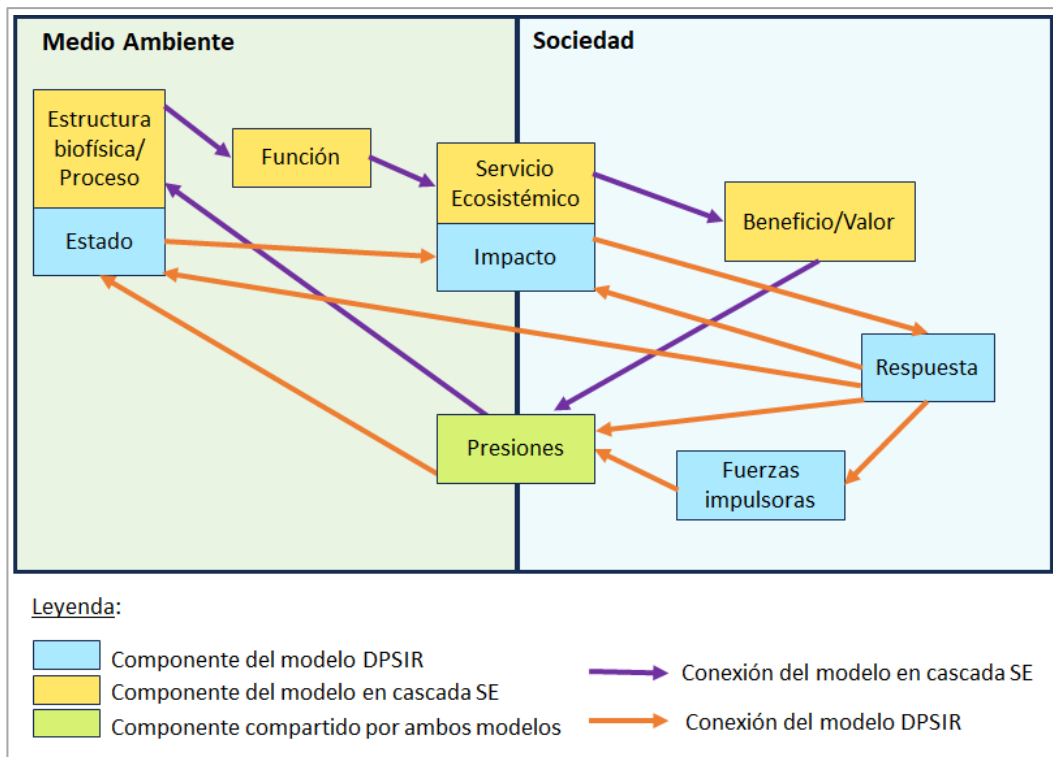


Figura 11. Comparación del modelo DPSIR con la cascada de SE. *Nota:* Adaptada de [45].

2.2.1. El suelo como proveedor de servicios ecosistémicos

El **suelo** es uno de los componentes fundamentales de nuestro planeta y desempeña un papel esencial en los ciclos de la naturaleza, especialmente en los ciclos del agua y de los nutrientes. Además de ser el soporte físico sobre el que se asientan la mayoría de los seres vivos y una fuente esencial de materias primas, el suelo tiene una gran importancia en la provisión de servicios ecosistémicos [51], [52]. Sin embargo, a pesar de ser un componente vital, el suelo ha sido un recurso al que se le ha prestado poca atención y nunca se ha protegido. Debido a esto y a los procesos de contaminación, erosión,

salinización, compactación, y/o acidificación, un tercio de los suelos del mundo están fuertemente degradados [53], [54]. Sólo en Europa se han descrito, aproximadamente, tres millones de lugares potencialmente contaminados [51], [55], [56]. La degradación del suelo no solo tiene un impacto directo en los SE que proporciona el suelo, sino que también puede tener efectos sobre la salud humana, la economía y la política [51].

Se considera que un suelo está degradado cuando su calidad, su salud y/o su seguridad se ven negativamente afectadas [30]. Se entiende por **calidad del suelo** “la capacidad de un suelo para funcionar dentro de los límites del ecosistema, mantener la productividad vegetal y animal, así como la calidad del agua y el aire y apoyar la salud de los seres vivos” [57]. La **salud del suelo** se refiere a “la capacidad del suelo para mantener la productividad, la diversidad y los servicios ambientales de los ecosistemas terrestres” [58]. El término de **seguridad del suelo** se define como “el mantenimiento y la mejora del suelo como recurso para producir alimentos, fibra y agua dulce, contribuir a la sostenibilidad energética y climática, y mantener la biodiversidad y la protección general del ecosistema” [30]. Estos tres conceptos son necesarios para conocer el estado del suelo y abordar la necesidad gestionar y proteger los suelos degradados de forma sostenible [59].

La protección de los suelos es fundamental, dado que además de sustentar toda la vida terrestre, desempeñan una serie de funciones tanto ecológicas, como socioeconómicas que proporcionan bienes y servicios ambientales, regulan el hábitat natural y determinan la disponibilidad de recursos para la vida [53], [60]. A los suelos se les asignan múltiples funciones [61], que se pueden agrupar en siete [30], [62], [63], o incluso en tres funciones principales [64] (Tabla 2).

Tabla 2. Funciones principales del suelo [30], [62]–[64].

Funciones del suelo	
(I) Producción de alimento y biomasa	(I) Producción de biomasa
(II) Fuente de materias primas	
(III) Almacenamiento, filtración y transformación de nutrientes, sustancias y agua	(II) Ciclo de nutrientes
(IV) Reservorio de carbono	
(V) Hábitat y reserva de la biodiversidad	(III) Sostenimiento de la biodiversidad de los ecosistemas terrestres
(VI) Entorno físico y cultural para los seres humanos	
(VII) Archivo del patrimonio geológico y arqueológico	

En la literatura científica, varias publicaciones muestran que la capacidad del suelo para proporcionar servicios ecosistémicos está determinada por sus funciones, y que cada función aporta una contribución específica a dichos servicios [65], [52], [66], [67]. El suelo es considerado uno de los principales proveedores de SE, dado que 29 de las 96 clases de SE descritas en CICES V5.1 [32] están relacionadas con el suelo [59], [68].

Entre los servicios ecosistémicos que brinda el suelo, se encuentran: la producción de alimento, la protección de los ecosistemas contra la erosión y/o inundaciones, el almacenamiento y depuración del agua, la fijación de carbono y nitrógeno atmosférico, y la conservación de la biodiversidad [69]. Según Oliver y Gregory [70], el 95% de la producción de alimentos depende del suelo. Sin embargo, solo los suelos sanos pueden prestar los servicios ecosistémicos necesarios y asegurar el abastecimiento de alimento.

Teniendo en cuenta el modelo en cascada de Potschin y Haines-Young [33] se pueden vincular las propiedades (físicas, químicas y biológicas) y funciones del suelo con los servicios ecosistémicos (bióticos y abióticos) del suelo y los beneficios que estos aportan a las personas (Figura 12).

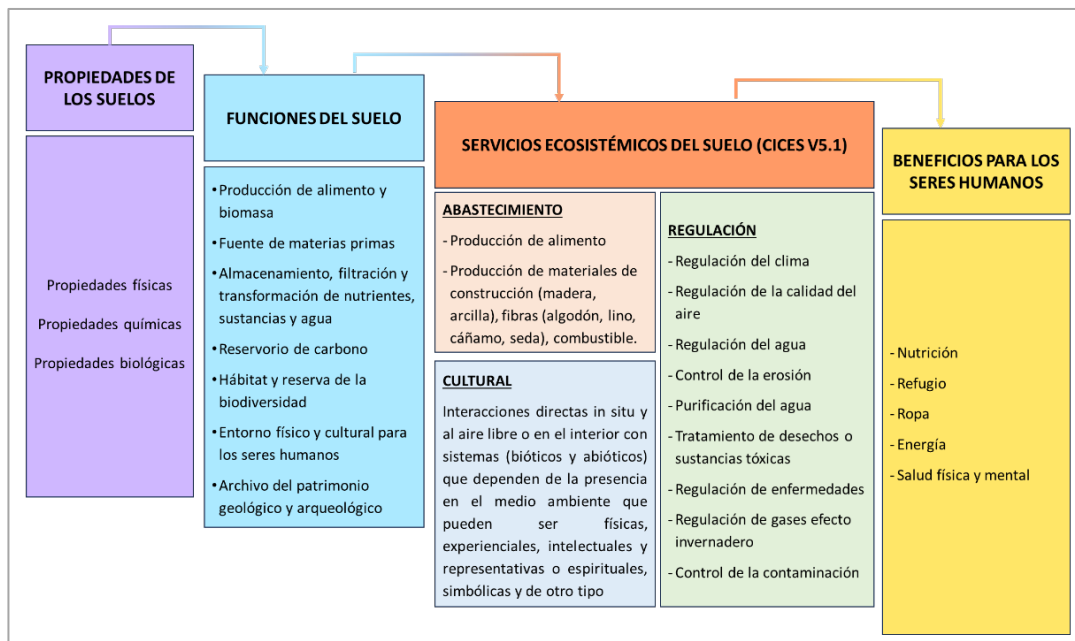


Figura 12. Vínculo entre las propiedades y funciones del suelo con los SE del suelo y los beneficios que estos aportan a las personas, utilizando el marco en cascada desarrollado por [33]. *Nota:* Adaptada de [66].

2.2.2. Impactos de la minería metálica sobre el suelo

La minería metálica como se ha puesto de manifiesto en apartados anteriores puede tener varios impactos significativos sobre el suelo. Estos impactos pueden variar dependiendo de las técnicas utilizadas, las características geológicas de la zona y las prácticas de gestión ambiental implementadas [71], [72].

Los primeros impactos que se producen durante la extracción de minerales son la ruptura de las formas originales del terreno y la eliminación de la cubierta vegetal. Además, este hecho puede aumentar los procesos de erosión del suelo, debido a la exposición de las capas superficiales a la acción del viento y el agua [71].

A medida que continúa la explotación se van generando residuos mineros, como relaves y desechos de procesamiento, que se depositan en los alrededores de la mina. Estos residuos, a menudo contienen metal(oid)es y productos químicos utilizados en el proceso de extracción que pueden infiltrarse en el

suelo y afectar a su calidad, salud y seguridad, dificultando su capacidad para proporcionar SE [73]–[75]. Cuando los residuos metálicos quedan expuestos a la intemperie se oxidan, liberando óxidos y elementos tóxicos que pueden acidificar el suelo y afectar a la fauna y flora, alterando la biodiversidad [18].

Por otro lado, la maquinaria pesada utilizada en las actividades mineras puede alterar la estructura física del suelo, destruyéndola. Esto, a su vez, puede influir en los procesos de infiltración de agua, drenaje y ciclo de nutrientes.

Cuando los suelos adyacentes a las explotaciones mineras resultan contaminados por la presencia de elementos tóxicos, la productividad agrícola disminuye y los cultivos son inseguros para el consumo. Como resultado, la **seguridad alimentaria**, que se define como “la disponibilidad, acceso, utilización y estabilidad del abastecimiento de alimentos” se vería afectada [70], [76].

2.3. ELEMENTOS TÓXICOS Y SU REPERCUSIÓN EN LA SALUD HUMANA Y DE LOS ECOSISTEMAS

Los recursos minerales no sólo son necesarios en la industria tecnológica, sino que también se utilizan ampliamente en otras industrias, como la farmacéutica (principios activos o excipientes), cosmética (cremas, maquillajes), sanitaria (contrastes radiológicos o cementos dentales) y alimentaria (agroquímicos) [77]–[79].

Sin embargo, hay algunos minerales, que bien por su textura (tamaño y morfología) o bien por su composición química, suponen un riesgo potencial para la salud, por inhalación, ingestión o liberación de especies iónicas tóxicas al suelo o al agua [80]. Los efectos que algunos elementos tóxicos (As, Se, Cd, Pb, Hg, F) o minerales radiactivos tienen sobre la salud humana han sido descritos profusamente en la bibliografía [81]–[84].

La mayoría de los elementos químicos se incorporan al medio tras la meteorización química a través de mecanismos como la disolución, hidrólisis, oxidación, reducción o carbonatación. De esta manera se liberan algunos elementos mientras que otros se reorganizan en nuevas fases minerales estables en las nuevas condiciones fisicoquímicas del medio. Para minimizar los efectos nocivos que algunos minerales y/o los elementos químicos liberados de ellos tienen sobre la salud humana, es indispensable conocer su distribución en las distintas capas de la tierra (atmósfera, aguas, rocas, suelo y sedimentos), así como la vía de liberación o concentración (natural o antropogénica). Dependiendo de la concentración en la que se encuentren estos elementos, podrían ser considerados beneficiosos, tolerables, tóxicos o letales [84]–[86].

Cualquier elemento capaz de causar efectos nocivos sobre la salud de los seres vivos, incluso en pequeñas dosis, es considerado como **elemento tóxico** [87]–[92]. Si además el elemento es metálico, con alta densidad (mayor de 4 g/cm³) y peso atómico mayor de 20, se denominan **metales pesados** [93]–[95], o **metaloides** si se trata de elementos semimetálicos. Así, se consideran metales pesados al aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) o níquel (Ni), entre otros, y metaloides al antimonio (Sb), arsénico (As), boro (B), germanio (Ge), polonio (Po), silicio (Si) y telurio (Te) [96].

2.3.1. Impactos de la minería metálica sobre la salud humana y de los ecosistemas

La principal fuente antropogénica de metal(oid)es en cualquiera de los compartimentos del ecosistema es la minería, tanto la relacionada con la extracción de minerales metálicos como la relacionada con el aprovechamiento industrial de los minerales. La mayor o menor peligrosidad de estos elementos viene determinada por la dosis, ya que a dosis altas todos los elementos son tóxicos.

El problema de los metal(oid)es radica en que son elementos no biodegradables, siendo el cambio de su estado de oxidación quien aumenta o disminuye su toxicidad, la cual aumenta con la electropositividad y solubilidad de los cationes metálicos [97]. El cambio del estado de oxidación puede ocurrir con cierta facilidad a través de reacciones redox, que en ocasiones son inducidas por determinadas enzimas que desarrollan estrés oxidativo. Al no degradarse mediante procesos biológicos ni antropogénicos, se acumulan y persisten, por lo que, una vez que han entrado en los ecosistemas, se transforman a través de procesos biogeoquímicos en material particulado ($>0,45 \mu\text{m}$), coloidal ($1 \text{ nm}-0,45 \mu\text{m}$) o especies disueltas (1 nm) [98].

A continuación, se describen algunos de los efectos tóxicos derivados de la exposición a ciertos metales.

El **arsénico (As)** es un metaloide ampliamente distribuido en la atmósfera, hidrosfera y biosfera. Está presente en cuatro estados de oxidación As (V), As (III), As (0) y As (-III). En condiciones oxidantes se encuentra como As (V), mientras que en condiciones reductoras predomina el As (III), que es mucho más soluble (y tóxico), pudiendo ser liberado al medio. El As (III) puede provenir de la reducción biológica del As (V), y predomina en zonas cercanas a industrias con efluentes ricos en As (III), aguas geotermales y ambientes reductores [99]. En general, en aguas superficiales, predomina el As (V), mientras que en aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que sus concentraciones dependen de la entrada del As al sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica.

Los minerales de arsénico más frecuentes son sulfuros, entre ellos el oropimente (As_2S_3), realgar (AsS) y arsenopirita (AsFeS), por lo que la contaminación ambiental en áreas mineras con minerales que contienen este elemento es evidente.

Los efectos del arsénico sobre la salud humana y el ecosistema pueden variar según la concentración y la duración de la exposición, así como otros factores como la edad, el sexo, el peso corporal y el estado de salud general de las personas expuestas [100], [101].

La exposición al As a largo plazo puede provocar tumores, lesiones cutáneas, neuropatías periféricas, hipertensión arterial, enfermedades cardiovasculares, diabetes y daños al sistema inmunológico [102].

El **cadmio (Cd)** forma parte de la composición natural de algunas rocas y suelos procedentes de la alteración de éstas. Este elemento es poco abundante por vía natural, sin embargo, aumenta considerablemente por vía antrópica, pues es un subproducto de la extracción y procesamiento de otros metales [96], y se utiliza mucho en industria y agricultura. Es un metal persistente, que puede acumularse en el suelo durante largos periodos de tiempo e incluso transformarse en otras formas en el ambiente. El cadmio se presenta en el mineral greenockita (CdS) y sustituyendo al Zn en minerales como esfalerita (ZnS) o su polimorfa wurtzita, por lo que se asocia también a yacimientos de sulfuros de cinc.

Su elevada movilidad afecta negativamente al crecimiento de las plantas, causando severos desequilibrios en los procesos de nutrición y transporte de agua. Esta característica de acumulación le ha permitido ser investigado para tareas de fitorremediación [103], [104]. Debido a su alta capacidad de bioacumulación también puede ser acumulado y concentrado en los tejidos de los organismos vivos a medida que asciende en la cadena alimenticia, lo que favorece la exposición en animales y humanos, causando enfermedades respiratorias, gastrointestinales, alteraciones renales y óseas, potencialmente tumorales [105].

La mayor parte del **cobalto (Co)** procede de la explotación de minerales sulfurados de cobre y cobalto o del tratamiento metalúrgico de menas de cobre, níquel y plata. También puede liberarse en plantas de energía nuclear.

El cobalto que se deposita en el suelo generalmente no se adhiere fuertemente, pudiendo movilizarse si la acidez aumenta, pero se acumula en las partes comestibles de las plantas (fruta, granos y semillas). Al ser un elemento esencial para la salud de seres humanos y animales, es importante que los alimentos contengan cantidades adecuadas de cobalto [106].

Sus efectos sobre la salud humana pueden variar dependiendo de la concentración a la que se está expuesto, la duración y la vía de exposición [107]. En dosis elevadas puede dañar el corazón, los riñones, los pulmones y la tiroides, así como causar problemas neurológicos y alergias [108].

El **cromo (Cr)** es un metal que en la naturaleza puede tener diferentes formas, desde Cr (0) hasta Cr (VI). Algunas son esenciales para la vida, pero otras son altamente tóxicas y pueden tener efectos negativos en la salud humana y de los ecosistemas. De todas las formas químicas en las que se puede encontrar este elemento, la más tóxica y peligrosa es el Cr (VI), conocido como Cr6 que ha sido clasificado como cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) [109]. La exposición al cromo hexavalente puede causar efectos adversos para la salud, como irritación de la piel y los ojos, problemas respiratorios, trastornos digestivos, daño renal y hepático, y también causa cáncer de pulmón, piel y otros órganos. Los efectos en el ecosistema si el Cr6 se libera en grandes cantidades son la contaminación del agua y del suelo, la pérdida de flora y fauna y la alteración de los ecosistemas naturales [110].

El **mercurio (Hg)** se presenta en yacimientos de sulfuros como cinabrio (HgS) y más raramente como mercurio elemental [111]. Su toxicidad depende del estado de oxidación del elemento, pudiéndose encontrar $\text{Hg}(0)$, $\text{Hg}(I)$ y $\text{Hg}(II)$. La forma $\text{Hg}(0)$ no es tóxica, pero su elevada volatilidad a temperatura ambiente favorece la entrada al organismo por inhalación, pudiendo llegar a pulmones, sangre y cerebro. Las formas $\text{Hg}(I)$ y $\text{Hg}(II)$ suelen aparecer en forma de sales por lo que no suponen riesgo, pero a veces, $\text{Hg}(II)$ se presenta en forma libre y en estos casos podría entrar en el organismo a través de la piel o por inhalación. El mayor riesgo proviene de los compuestos orgánicos del Hg, pues forma compuestos estables con el radical metilo (CH_3), que es muy tóxico para el sistema nervioso central [112]–[115].

El **níquel (Ni)** es un metal bastante abundante en la corteza terrestre, que se encuentra formando parte de las rocas ígneas, algunos tipos de meteoritos y en el núcleo terrestre. Los minerales más importantes de níquel son los sulfuros pentlandita, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ y pirrotita $(\text{Ni, Fe})_x\text{S}_y$, y el silicato garnierita, $(\text{Ni, Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Las incineradoras de basuras y plantas de energía son fuentes antrópicas de níquel, favoreciendo su depósito e inmovilización en el suelo y/o en aguas residuales. En condiciones ácidas, el níquel se moviliza pudiendo alcanzar el agua subterránea. Altas concentraciones de níquel en suelos arenosos pueden dañar a las plantas y en aguas superficiales pueden inducir a una merma en el crecimiento de las algas.

Entra en el organismo por ingesta de agua o alimentos, o por contacto directo de matrices contaminadas con la piel produciendo trastornos tales como irritación, inflamación epitelial, enfermedades pulmonares, hematológicas, renales y gástricas, asociadas a procesos oncológicos [116].

El **plomo (Pb)** es un metal muy poco móvil en condiciones oxidantes. La principal fuente natural de plomo son los yacimientos de minerales que contienen este metal, generalmente sulfuros, entre los que destaca la galena (PbS), pero hay muchas fuentes antropogénicas que hacen aumentar los niveles ambientales de plomo. El plomo se usa en baterías, pinturas, barnices, la quema de carbón, fertilizantes fosfatados, etc.

El plomo se adhiere fuertemente al suelo, pudiendo alcanzar ríos, lagos y arroyos, donde puede permanecer adherido a las partículas del suelo o sedimento durante muchos años, dependiendo del tipo de sal de plomo y de las características físicas y químicas del suelo. La presencia de plomo en suelo y agua afecta a la fertilidad del suelo y reduce la biodiversidad en los ecosistemas terrestres y acuáticos, al acumularse en los tejidos de los organismos [117].

La puesta en solución del plomo supone graves problemas de toxicidad, pues tiende a precipitar como sulfato (anglesita, PbSO_4) o carbonato (cerusita, PbCO_3). El principal riesgo está en la materia particulada (10-100 μm) que se produce durante el procesado metalúrgico en las fundiciones, pues estas partículas se adhieren a la piel pudiendo ser fácilmente inhaladas o ingeridas y solubilizadas en el intestino. Ataca al sistema nervioso central, renal y hepático, provocando anemia, presión arterial alta, problemas de sueño y de comportamiento, infertilidad y trastornos de desarrollo en fetos y en niños expuestos. Además, la exposición prolongada al Pb puede aumentar el riesgo de enfermedades cardiovasculares [118].

El **antimonio (Sb)** es un metaloide muy poco abundante en la naturaleza. La presencia de antimonio en los suelos puede ser debida tanto a fuentes naturales como a fuentes antropogénicas. La meteorización de la roca madre es la principal fuente natural de Sb en el suelo, pero otras fuentes naturales de Sb podrían ser las erupciones volcánicas, los aerosoles marinos y los incendios forestales no provocados por el ser humano [119].

Las principales fuentes antropogénicas de suministro de este elemento son la minería y la industria [120]. Los minerales de antimonio más importantes son sulfuros, óxidos y sulfuros complejos, entre los que se encuentran la estibina (Sb_2S_3), kermesita ($2\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Sb}_2\text{O}_3$), valentinita (Sb_2O_3) y cervantita (Sb_2O_4). El Sb suele aparecer asociado a esfalerita, pirita o galena, y en menor medida, también se encuentra en depósitos de Hg.

Las formas inorgánicas en los suelos son Sb (V) si dominan las condiciones oxidantes, y Sb (III) si las condiciones son reductoras, aunque se ha descrito la presencia de Sb (V) en un amplio rango de condiciones redox [121], [122]. Geoquímicamente, el Sb se considera inmóvil en los suelos [123], con valores inferiores al 1% del contenido total [124], [125]. Su movilidad depende del pH y del potencial redox, así como de procesos de adsorción-desorción y de oxidación-reducción que se producen con diferentes constituyentes del suelo.

Es un elemento altamente tóxico para animales y humanos, en función de su especiación. Las especies orgánicas son menos tóxicas que las inorgánicas y el Sb (III) es más tóxico que Sb (V) [126]. Las plantas pueden absorberlo, pudiendo acumular cantidades extremadamente altas de Sb en sus tejidos ($> 1.000 \text{ mg/kg}$) sin mostrar signos de toxicidad [124], [127], [128].

Las principales vías de exposición de los humanos al Sb son los alimentos y el agua de consumo. Estar expuesto de forma prolongada al antimonio puede causar enfermedades respiratorias, gastrointestinales, cardiovasculares, hepáticas y renales. También puede afectar el sistema nervioso, causando irritabilidad, fatiga, confusión y temblores [129].

El **selenio (Se)** es un elemento que se encuentra en concentraciones muy bajas en las rocas de la corteza terrestre, pudiendo estar presente en algunas rocas fosfáticas, lutitas negras, o mineralizaciones de sulfuros. Sus minerales son muy raros, destacando ferroselita (FeSe_2), berzelianita (Cu_2Se) y clasuthalita (PbSe). La fuente principal de selenio es la actividad volcánica. La

biodisponibilidad de selenio depende de las condiciones de acidez del medio, de tal manera que en condiciones ácidas, este elemento es insoluble (no biodisponible), mientras que en condiciones alcalinas el selenio se oxida a compuestos muy solubles que acceden fácilmente a las plantas [85], reduciendo su crecimiento y su capacidad fotosintética [130].

Se trata de un oligoelemento y un nutriente fundamental para la supervivencia de los organismos vivos porque tiene propiedades antioxidantes y es un componente esencial de algunas proteínas que protegen al cuerpo del daño celular y el envejecimiento prematuro. Su presencia en el organismo también es importante para el buen funcionamiento del sistema inmunitario, la producción de hormonas tiroideas y ayuda a prevenir enfermedades del corazón y algunos tipos de cáncer. Sin embargo, altas dosis de selenio pueden ser tóxicas y causar problemas gastrointestinales, dolores de cabeza, musculares y pérdida de cabello [131]. Además, en altas concentraciones, el selenio también puede presentar efectos nocivos en plantas y animales, pudiéndose acumular en el tejido de los peces y provocar deformidades y muerte de las crías [130].

El **talio (Tl)** tiene fundamentalmente origen minero, y aparece como impureza en seleniuros, sulfuros y sulfatos [132]–[134]. Algunos de los minerales que contienen Tl son: crookesita, lorandita, cinabrio, rejalgá, oropimente, arsenopirita y pirita [135].

Las principales fuentes de emisión de talio al medio ambiente proceden de la fundición de minerales, de las centrales eléctricas alimentadas por carbón, y de las fábricas de ladrillos y cemento [136], donde el Tl se volatiliza durante la combustión de la materia prima. Una vez depositado, el Tl tiende a permanecer en las capas superiores del suelo, siendo mayor su retención en aquellos que contienen grandes cantidades de arcilla, materia orgánica y óxidos de hierro y manganeso. En suelos ácidos se lixivia al terreno y a las aguas superficiales próximas, pudiendo entrar a través de los peces a la cadena alimentaria. Los

animales expuestos a altas concentraciones de talio pueden sufrir daños renales y neurológicos, afectando también a su supervivencia y a su reproducción [137]. La absorción de Tl por la vegetación viene determinada por la especie de planta y por la solubilidad del compuesto, que aumenta al disminuir el pH del suelo [136].

El Tl puede entrar en el organismo humano a través de agua potable, alimentos, aire contaminado o al contacto con la piel. La exposición a altos niveles de Tl puede afectar a los pulmones, riñón, corazón, hígado, sistema nervioso e incluso causar problemas reproductivos [138].

Las fuentes más importantes de **zinc (Zn)** son los minerales esfalerita (ZnS) y smithsonita (ZnCO₃). La toxicidad de este elemento suele ser baja para personas y animales, pero no tanto para las plantas. Su presencia en agua no supone un alto nivel de riesgo si se trata de zinc elemental, pero alguno de sus derivados (arseniato o cianuro de zinc) son extremadamente tóxicos.

La presencia antrópica de zinc en aguas residuales es debida a la industria galvánica, producción de pilas, fertilizantes, fungicidas, insecticidas o estimulantes de crecimiento en ganadería.

Aunque el Zn es un mineral esencial para el organismo en el desarrollo del sistema inmunológico, mantenimiento de la piel, cabello o uñas, así como para mejorar la función cognitiva y la memoria, una exposición prolongada al zinc puede tener efectos adversos sobre la salud humana y la de los ecosistemas. En los humanos, las dosis altas pueden causar náuseas, vómitos, diarrea, dolor abdominal y de cabeza, daño renal, anemia, etc. Mientras que, en el ecosistema este elemento puede acumularse en las hojas y en el suelo y, según el tiempo y la cantidad de exposición la flora y la fauna podrían verse negativamente afectadas, especialmente los organismos acuáticos [139], [140].

2.3.2 Legislación sobre suelos contaminados

El suelo, como se ha comentado en apartados anteriores, es un componente muy importante del ecosistema que presenta una rica biodiversidad y proporciona numerosos servicios ecosistémicos. A pesar de su importancia, según la Agencia Europea de Medio Ambiente, actualmente la mayor parte de los suelos de la Unión Europea no se consideran saludables [51]. Este hecho hace que la adopción de medidas para descontaminar, o al menos evitar la contaminación difusa, sea una tarea imprescindible.

El asunto de los suelos contaminados es muy complejo, especialmente cuando se trata de metales pesados, debido a que en cada país hay diferencias significativas en cómo se manejan las cuestiones sociales, económicas, políticas y culturales. Por ello, la Unión Europea ha creado una política de suelos que recoge los pasos previos a la gestión de suelos contaminados, así como su estudio y evaluación, con el fin de lograr un equilibrio entre las necesidades de recuperación de suelos y la prevención de la contaminación [141].

2.3.2.1 Nivel europeo

A nivel europeo, las directivas aplicables en materia de suelos contaminados por metales pesados son:

- **Directiva 86/278/CEE** del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la **protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura**. El objetivo de esta directiva es regular la utilización de lodos procedentes de depuradoras como abono en la actividad agrícola, con el fin de evitar daños a la salud humana y el medio ambiente, asegurando que se cubran las necesidades nutritivas de las plantas sin afectar negativamente a la calidad del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas [142].

- **Directiva 2004/35/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, sobre **responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales**. Esta Directiva además de establecer un marco jurídico para prevenir y reparar este tipo de perjuicios, también da pie a las acciones previstas en el sexto programa de acción en temas de medio ambiente cuya finalidad consiste en aplicar el principio **“quien contamina paga”**, que surge de la necesidad de proteger el medio ambiente [143].
- **Directiva 2006/118/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la **protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y deterioro**, cuyo anexo II ha sido modificado por la Directiva 2014/80/UE de la Comisión, de 20 de junio de 2014. Con la intención de garantizar la disponibilidad y calidad de este recurso esencial para las generaciones presentes y futuras, este acto legislativo crea un marco para la protección y gestión sostenible de las aguas subterráneas en la Unión Europea. La Directiva también establece pautas para la gestión de situaciones de emergencia, así como para la cooperación y coordinación de los estados miembros [144], [145].
- La **Directiva 2010/75/UE**, de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones Industriales, también conocida como **Directiva de Emisiones Industriales (DEI)**, establece normas para la **prevención y el control integrado de la contaminación resultante de las actividades industriales** en la Unión Europea. Esta Directiva exige la autorización de las instalaciones que sigan las mejores técnicas disponibles para reducir la emisión de contaminantes [146].

2.3.2.2 Nivel estatal

A nivel estatal, en España la ley que establece el marco normativo para la gestión de residuos y suelos contaminados es la **Ley 7/2022**, de 8 de abril, de **residuos y suelos contaminados para una economía circular** [147].

Esta ley se aprobó con el fin de prevenir la generación de residuos, fomentar la reutilización y el reciclaje, y garantizar la gestión sostenible de los residuos que se generen. Las principales novedades de esta ley radican en [147]:

- Creación de una jerarquía de residuos, que determinará el orden de las medidas de gestión de residuos a utilizar: prevención, preparación para la reutilización, reciclaje, otros tipos de valorización y, finalmente, eliminación.
- Inclusión de políticas de apoyo a la economía circular, como la obligación de utilizar una cantidad mínima de materiales reciclados en productos específicos, el fomento del ecodiseño, el desarrollo de un registro de productores y gestores de residuos, y la creación de incentivos fiscales y económicos por negocios que utilizan métodos respetuosos con el medio ambiente.
- Implementación de soluciones para la gestión de suelos contaminados, con el fin de prevenir la contaminación y restaurar los suelos afectados.

Otra normativa importante a nivel nacional es el **Real Decreto 9/2005** por el que se establece la **relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados en España** [148].

En este Real Decreto se regulan los **Niveles Genéricos de Referencia (NGR)**, que se definen como “la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas y calculada de acuerdo con lo establecido en el *anexo VII “Criterios para el cálculo de niveles genéricos de referencia”*”. En los *anexos V y VI*

de este reglamento se especifican los NGR que se utilizan para evaluar la contaminación del suelo por ciertas sustancias que representan un peligro para la salud humana (*anexo V “Listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana en función del uso del suelo”*) y la de los ecosistemas (*anexo VI “Listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de los ecosistemas”*), entre las que no se encuentran los metales pesados [149].

Los valores de los NGR para metales pesados y metaloides en suelo dependen de la concentración natural de los mismos en un suelo determinado, ya que esta puede variar significativamente de un lugar a otro. Por ello, en el *anexo II “Alcance y contenido mínimo del informe preliminar de situación de un suelo”* de este Real Decreto se muestran los parámetros utilizados para calcular los NGR de las sustancias no incluidas en los anexos V y VI y para evaluar la presencia de contaminación por metales.

2.3.2.3 Nivel autonómico

En España, algunas Comunidades Autónomas (CC.AA.) tienen su propio reglamento donde se especifican los NGR de metales pesados para suelos contaminados (Tabla 3). Sin embargo, a las CC.AA. que no presenten dicha normativa se les aplica el Real Decreto 9/2005.

Tabla 3. Comunidades Autónomas con normativa sobre NGR de metales pesados para suelos contaminados.

CC.AA	Normativa Autonómica
Andalucía	Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados [150].
Aragón	ORDEN de 5 de mayo de 2008, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se procede al establecimiento de los niveles genéricos de referencia para la protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Aragón [151].
Asturias	Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los niveles genéricos de referencia para metales pesados en Suelos del Principado de Asturias [152].
Cantabria	En esta CC.AA. los NGR para metales pesados en suelos aún no están definidos por una normativa autonómica. No obstante, en 2010 se formalizó un acuerdo entre el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) y la Consejería de Medio Ambiente de Cantabria para establecer niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros oligoelementos en suelo cantábrico para la protección de la salud [153].
Cataluña	Decreto Legislativo 1/2009, de 21 de julio, por el que se aprueba el Texto refundido de la Ley reguladora de los residuos [154].
Madrid	ORDEN 2770/2006, de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid [155].
Extremadura	Decreto 49/2015, de 30 de marzo, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura [156].
Galicia	Decreto 60/2009, de 26 de febrero, sobre suelos potencialmente contaminados y procedimiento para la declaración de suelos contaminados [157].
Islas Baleares	Ley 8/2019, de 19 de febrero, de residuos y suelos contaminados de las Illes Balears [158].
Islas Canarias	ORDEN de 17 de febrero de 2022, por la que se regulan los niveles genéricos de referencia para los metales pesados aplicables a las actividades potencialmente contaminantes del suelo en la Comunidad Autónoma de Canarias [159].
Navarra	Ley Foral 14/2018, de 18 de junio, de Residuos y su Fiscalidad [160]
País Vasco	Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo [161].

En **Extremadura**, los niveles genéricos de referencia para evaluar la contaminación de los suelos por metales pesados y metaloides, entre otras sustancias químicas, se recogen en el *anexo IV* del **Decreto 49/2015**, de 30 de marzo, por el que se **regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura** [156].

A continuación, en la Tabla 4 se muestran los NGR de metales pesados y otros elementos traza en suelos para la protección de la salud humana y de los ecosistemas en Extremadura, en función del uso del suelo, que puede ser:

- **Uso Industrial**: Cuando se realizan actividades industriales, pero no agrícolas, ni ganaderas. En este tipo de suelo se concentran los polígonos industriales, parques empresariales y todo tipo de fábricas e industrias en general.
- **Uso Urbano**: Se utiliza para la construcción de edificios, así como para actividades deportivas y recreativas. Es el suelo en el que se ubican las viviendas de las personas.
- **Otros usos**: Donde se incluyen los suelos que no son industriales, ni urbanos, pero sí idóneos para actividades ganaderas, forestales y agrícolas. Suelen ser suelos fértiles, en el que se pueden realizar y desarrollar diferentes tipos de cultivos.

Tabla 4. Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza extraídos del Decreto 49/2015 [156].

Protección de la salud humana ⁽¹⁾				Protección de los ecosistemas ⁽²⁾	
Elemento	Uso industrial	Uso urbano	Otros usos	Elemento	NGR
	(mg/kg peso seco)				(mg/kg peso seco)
As	61 ^a	61 ^a	61 ^a	As	61
Be	250 ^b	25	20	Be	4,9
Cd	350 ^b	35	4	Cd	0,35
Co	580	90	33 ^a	Co	33
Cr	640	100	95 ^a	Cr	95
Cu	7750 ^b	775	180	Cu	67
Hg	15	6	3	Hg	0,10
Mn	10000 ^c	9105	1566 ^a	Mn	1566
Mo	3500 ^b	350 ^b	35	Mo	3,7
Ni	7450 ^b	745	460	Ni	56
Pb	2600 ^b	260	110	Pb	48
Sb	200 ^b	20 ^b	2	Sb	1,0
Se	3750 ^b	375	135	Se	0,5
Sn	10000 ^c	10000 ^c	10000 ^c	Sn	2,1
V	3800 ^b	380	116	V	116
Zn	10000 ^c	10000 ^c	1835	Zn	281

(1) Los NGR se han calculado siguiendo los criterios establecidos en el anexo VII del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero.

(2) Estos NGR representan el fondo natural de referencia en los suelos de Extremadura

(a) Fondo natural de referencia en el suelo

(b) En aplicación del criterio de contigüidad

(c) En aplicación del criterio de reducción

2.4. LA ECONOMÍA CIRCULAR COMO MODELO DE GESTIÓN SOSTENIBLE DE LAS ACTIVIDADES MINERAS.

En apartados anteriores, se ha puesto de manifiesto que la creciente demanda de materias primas mineras y la escasez de recursos requiere la puesta en marcha de un modelo económico, productivo y de consumo sostenible. A corto plazo, la sostenibilidad de la industria minera pasa por la **reutilización y reciclaje**. Con el reciclaje de materias primas se conseguirían reducir algunos riesgos asociados al suministro, como la volatilidad de los precios, la disponibilidad y la dependencia de las importaciones, y al mismo tiempo, se dispondría de una fuente importante de materias primas necesarias para alcanzar los objetivos de la denominada transición ecológica (descarbonización del planeta y desarrollo de las energías renovables y limpias) [162].

El modelo de producción y consumo sostenible, que supone reducir los residuos al mínimo, reciclando y reutilizando los materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para crear un valor añadido, se conoce como **economía circular** [163].

Para lograr esta sostenibilidad y alcanzar los objetivos de los Acuerdos de París (COP21) y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, es importante realizar la transición desde el modelo de economía actual, basado en “tomar-fabricar-consumir-eliminar”, hacia un modelo de economía circular [162]. De hecho, el objetivo 12 de la Agenda 2030 “Producción y consumo responsables” se centra en promover y garantizar modalidades de consumo y gestión sostenible [164].

El concepto de economía circular puede aplicarse a cualquier recurso natural, pero juega un papel importante en el sector minero, pues supone un cambio en el modelo extractivo y una minimización del impacto ambiental derivado de esta actividad. Sin embargo, científicos y expertos aseguran que el reciclaje no

reemplazará la extracción primaria por completo, es decir, que los metales primarios seguirán siendo necesarios durante el camino hacia la transición a una sociedad más sostenible [165], [166].

Integrar la minería en el modelo de economía circular supone introducir una serie de cambios e innovaciones disruptivas que actualmente cuesta abordar. En primer lugar, habría que reducir los residuos mineros y alargar la vida útil de la mina, evitando la apertura de nuevas explotaciones, así como regenerar y/o rehabilitar la mina en el momento del cierre con fines productivos a futuro. En segundo lugar, se necesitarían estrategias integrales a corto, medio y largo plazo para minimizar al máximo los impactos ambientales producidos por los desechos y relaves mineros [167].

Algunos autores aseguran que **esta circularidad necesita cambios multidisciplinares en infraestructuras, legislación y economía**, que logren residuos estables, inertes, gestionados con una huella mínima de uso de agua y energía, sin olvidar los aspectos ambientales, sociales [166], [168]–[170]. En América Latina (Bolivia, Colombia, Perú, Ecuador o Chile) ya se han llevado a cabo algunas iniciativas de aplicación de economía circular relacionadas con la minería [171].

2.4.1. Gestión de residuos mineros

La aplicación de un modelo de economía circular en minería es, hoy por hoy, un gran desafío, pues no se trata sólo de minimizar los impactos negativos que esta actividad introduce en el medio ambiente, sino que debe proporcionar, además, soluciones innovadoras que conduzcan a menores consumos de agua y energía. Aunque el mayor reto se encuentra, sin duda, en conseguir una gestión integral de los residuos generados para que sean reutilizados tras el cierre de la mina, y creen beneficios económicos, sociales y ambientales.

Tanto la emisión de residuos sólidos como los relaves de mina son una consecuencia inevitable de la mayoría de las operaciones mineras. Una gestión

inadecuada en el almacenamiento de los materiales más finos o un vertido accidental, pueden dar lugar a una catástrofe medioambiental, sobre todo si se trata de residuos tóxicos o peligrosos, como ya ocurrió en 1998 con la rotura de la presa minera de Aznalcollar (Sevilla) [172], [173]. Desde entonces, la industria minera se ha esforzado en desarrollar nuevas formas de almacenamiento que incluye, en muchos casos, la deshidratación de los relaves antes de su deposición [174].

La búsqueda de prácticas sostenibles pero, a la vez rentables, ha conducido a intensificar las investigaciones centradas en diferentes opciones para reutilizar los residuos mineros bien en la cadena de producción o bien en otro lugar, como nuevo material de construcción [175]–[179], fabricación de vidrios [180], [181], o como parte del tratamiento de agua residual [182], [183], material de relleno en infraestructuras [184], [185], e incluso para la fabricación de pigmentos en la producción de pinturas sostenible [186].

Otros autores aseguran que los depósitos de relaves contienen metales con potencial para su revalorización económica [187], lo que respalda la minimización de la huella ambiental de la actividad minera y la aproximación a los principios que defiende la economía circular. Es difícil determinar la cantidad de metales que podrían contener las balsas de relaves de todo el mundo, pero considerar la extracción de minerales que en su día fueron desechados por su baja ley o por carecer de valor, son objetivos prioritarios de la nueva minería circular.

Otros estudios innovadores en la gestión de residuos mineros han investigado la biolixiviación (uso de bacterias) como medio de extracción de minerales [188], [189], o la encapsulación de elementos tóxicos en cementos, evitando su dispersión en el medio y permitiendo una vez inertizado, su depósito en vertederos controlados, relleno de huecos mineros o como materiales de construcción [190].

2.4.2. Economía Circular en la recuperación de Servicios Ecosistémicos

Cuando el medio natural (ecosistema) está sometido a alguna presión ambiental se deteriora, los servicios ecosistémicos se ven afectados, y con ello, el equilibrio natural, derivando en crisis sociales y económicas, pues se dejan de recibir los bienes y servicios que el ser humano necesita. Por ello, una forma eficaz de conservar la biodiversidad es restaurar y fortalecer los ecosistemas, de tal manera que continúen proporcionando los servicios de soporte, regulación y culturales necesarios [191], [192].

La mayoría de las presiones ambientales que generan impactos ambientales adversos son consecuencia directa de las actividades humanas, entre las que se encuentra la minería y el consiguiente agotamiento de recursos minerales. Una de las presiones que estas actividades ejercen sobre el medio es la puesta en circulación de sustancias tóxicas procedentes de la explotación mineral que alteran el entorno, contaminando suelos y aguas y repercutiendo negativamente en la salud humana. Esta relación entre las actividades humanas y los impactos ambientales derivados se explica muy bien desde el modelo de gestión ambiental DPSIR [44], [193], y exige generar respuestas en forma de prevención, mitigación, restauración y/o adaptación [194].

Para conseguir la integración de la economía circular en la sostenibilidad ambiental hay que definir pautas para la reducción del impacto ambiental, y al mismo tiempo, crear sistemas regenerativos que aporten beneficios sociales y ambientales [195]. Teniendo en cuenta que el sistema natural (medio ambiente) interacciona de forma global con el social (medio antrópico), esto sólo se conseguirá preservando y regenerando la biodiversidad. Y ya que la economía circular se ha revelado como una herramienta más para promover el desarrollo sostenible, si se enfoca a **la recuperación de la biodiversidad, debería centrarse en cuatro elementos clave: (I) producción alimentaria, (II) protección y**

reconstrucción del medio ambiente, (III) producción industrial y de servicios y (IV) gestión integrada de residuos [196].

La recuperación de estos ecosistemas requiere soluciones reales y eficientes para recuperar parte de los valores ecológicos perdidos, basadas en acciones físicas, químicas y/o biológicas, capaces de eliminar o reducir la concentración de metal(oid)es en el suelo, y garantizar los niveles genéricos de referencia citados en capítulos anteriores [197].

Actualmente, existen diversas técnicas de remediación de suelos contaminados por metal(oid)es, *in situ* o *ex situ*, y en función de su finalidad o de su método de actuación pueden ser de anulación/aislamiento, fisicoquímicas y biológicas [88]. Las técnicas de anulación/aislamiento y físico-químicas pueden generar impactos adicionales sobre otros compartimentos ambientales (fauna, flora, agua y aire) [198], [199]. Por esta razón se suele optar por las técnicas biológicas, entre las que se encuentran la biorremediación (uso de microorganismos) y la **fitorremediación** (uso de plantas) [200]–[202]. Las principales ventajas de estas técnicas son la facilidad de aplicación, el bajo coste y la capacidad para tratar grandes superficies. Sin embargo, suelen ser lentas y se limitan a la parte superficial del suelo. Normalmente, se utilizan plantas autóctonas de las áreas contaminadas con capacidad de absorber y acumular contaminantes en sus tejidos aéreos o radiculares, pero además capaces de aportar materia orgánica y nutrientes, lo cual mejora la fertilidad del suelo y reduce la intensidad de procesos de degradación y erosivos [198], [203], [204].

Se considera que una planta es acumuladora cuando la concentración de metal(oid)es en los tejidos aéreos supera al valor de concentración del metal(oid)e en el suelo. La eficiencia de este proceso puede ser calculada con el **Factor de Bioconcentración** (*BCF: Bioconcentration Factor*) que se define como la relación entre la concentración de un metal(oid)e en la parte aérea de la planta y en el suelo. El valor del BCF puede variar ampliamente dependiendo del

elemento en cuestión. Además, es importante tener en cuenta que si aumenta la concentración del contaminante en el suelo, el valor del BCF disminuye en la misma proporción [205], [206].

La fitorremediación abarca un conjunto de técnicas basadas en la fisiología de la planta y la naturaleza del agente contaminante. Se destacan: **fitoextracción** (absorción del contaminante y su acumulación en los tejidos aéreos del vegetal), **fitoestabilización** (inmovilización del contaminante en las raíces), **rizofiltración** (captura y retención del contaminante en las raíces), **fitovolatilización** (absorción y expulsión del contaminante por los estomas de la planta) y **fitodegradación** (degradación del contaminante) [207] (Figura 13).

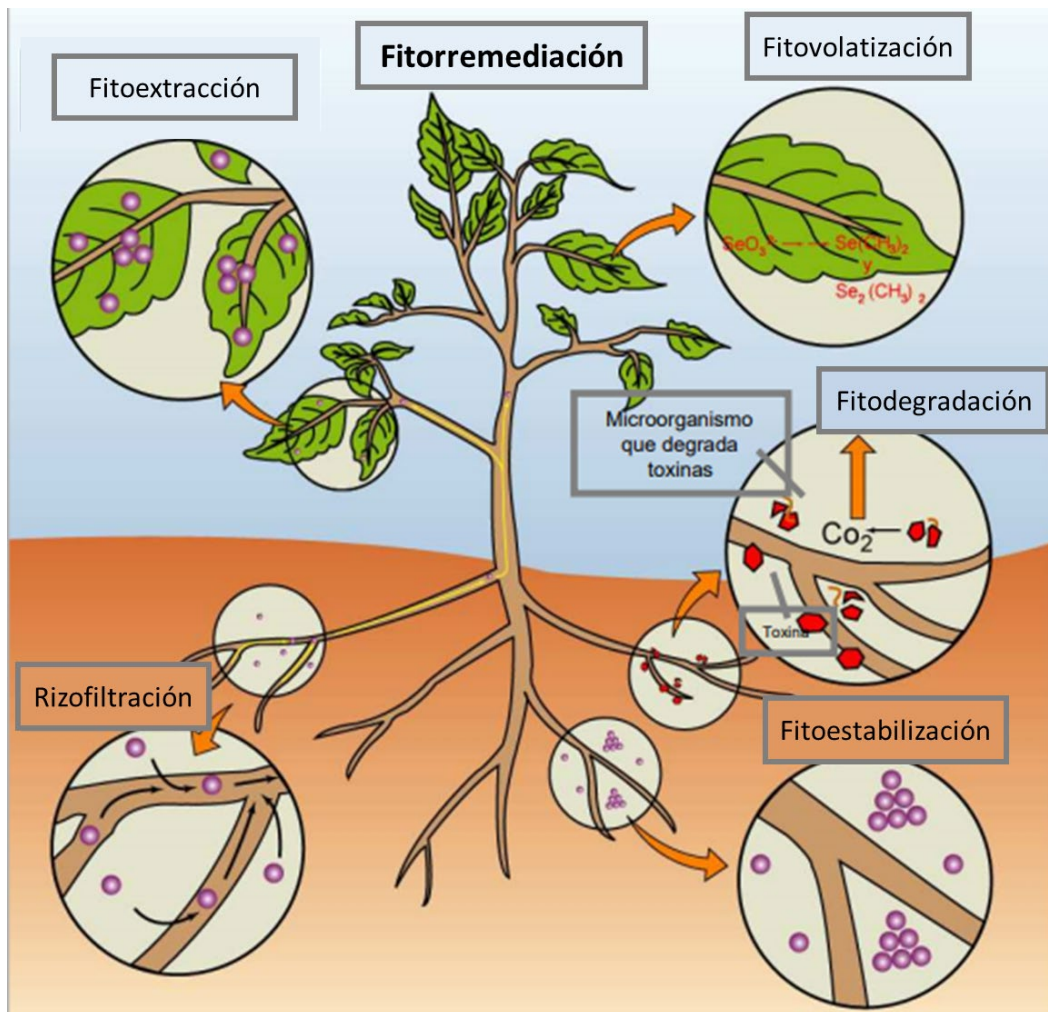


Figura 13. Tipos de fitorremediación. Nota: Adaptada de [208].

Las plantas con capacidad de **fitoextracción** son conocidas también como vegetación “**hiperacumuladora**”, la cual posee una elevada capacidad de absorber y acumular altas concentraciones de contaminantes en su parte aérea [209]. De las principales características que debe poseer una planta hiperacumuladora destacan: sistema radicular de gran extensión y ramificado, así como una elevada tasa de producción de biomasa [200], [210], [211]. La fitoacumulación se puede repetir de forma ilimitada, hasta que la concentración de metales que queden en el suelo sea aceptable dentro de los límites que se consideren [212].

La vegetación **fitoestabilizadora** es aquella que inmoviliza y/o retiene los contaminantes en el sistema radicular. Dicha inmovilización puede realizarse mediante procesos de sorción (en la superficie de las raíces), precipitación (formas insolubles), complejación (ligandos orgánicos) o acumulación en los tejidos radiculares [213]. La fitoestabilización requiere **plantas “excluder”**, con sistemas radiculares muy extensos, que creen una capa vegetativa estable y no se acumulen contaminantes en los tejidos de la superficie [214], [215].

Cuando una planta es capaz tolerar y acumular concentraciones entre 10-100 veces la concentración de dicho metal existente en el suelo, se denomina “hiperacumuladora”, habiéndose encontrado plantas hiperacumuladores de Mn y Zn (>10.000 mg/kg), de Co, Cu, Pb, Ni, As y Se (> 1.000 mg/kg) y Cd (> 100 mg/kg) [216]. En la bibliografía se reportan múltiples investigaciones sobre especies hiperacumuladoras, entre las que se incluyen *Marrubium vulgare* L., *Bromus madritensis* L., *Trifolium angustifolium* L. y *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter [127], [217]–[219]. La hiperacumulación es una adaptación fisiológica de la planta ante el estrés que supone la presencia de sustancias tóxicas en el suelo, aunque las causas han sido poco investigadas.

2.5. LA MINERÍA METÁLICA EN EXTREMADURA

La Comunidad Autónoma de Extremadura posee una alta potencialidad metalogénica y minera debido a sus características geológicas, contando con numerosas y variadas mineralizaciones que se reparten a lo largo de su territorio [220]. La actividad minera en Extremadura se remonta a la época romana, con la extracción de metales como oro en la zona de La Codosera (Badajoz), plata en Plasenzuela (Cáceres), zinc en Aldeacentenera (Cáceres), plomo en Azuaga y Castuera (Badajoz) [220].

Sin embargo, la época dorada de la minería extremeña fue desde finales del siglo XIX hasta mediados del siglo XX. En estos años Extremadura fue el primer productor de España y de Europa de algunos minerales. Se abrieron centenares de minas por toda Extremadura, destacando los yacimientos de wolframio (mina La Parrilla en Almoharín, Cáceres), antimonio (mina San Antonio en Albuquerque, Badajoz), hierro (mina Monchi en Burguillos del Cerro, Badajoz), entre otros que se detallarán más adelante [221].

A partir de 1980, comienza el declive de la minería metálica y el sector minero extremeño se centró en la rocas ornamentales e industriales (granito, pizarra, mármol, feldespato, arcilla, attapulgita, barita, calizas, cuarcitas, diabasas y áridos), quedando extensas áreas mineras abandonadas sin planes de restauración a corto, medio o largo plazo.

Esta riqueza y abundancia de recursos minerales, especialmente de los metálicos, se debe al especial enclave geológico de la región extremeña. Desde el punto de vista geológico, Extremadura cubre un amplio sector del suroeste del Macizo Hespérico, donde se encuentran los materiales más antiguos de la Península Ibérica. Se encuentra a caballo entre dos importantes zonas metalogénicas, la zona Centro-Ibérica y la zona de Ossa Morena [222], [223], separadas por una intrusión ígnea (batolito de Los Pedroches), que engloba una franja de fracturas (banda de cizalla Badajoz-Córdoba) (Figura 14) y la falla de

Azuaga [224], [225]. Otros autores han colocado este límite en la intrusión granítica de Los Pedroches [226].

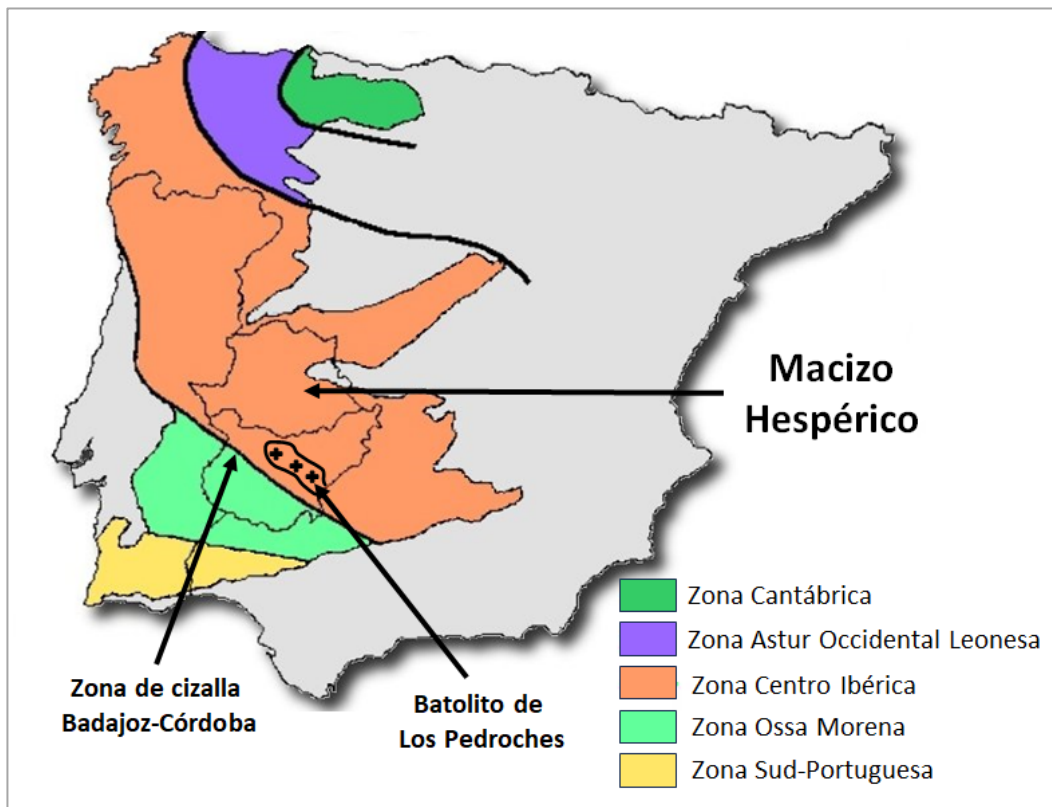


Figura 14. Subdivisión del Macizo Hespérico con la localización del Batolito de Los Pedroches y la Zona de cizalla Badajoz-Córdoba. *Nota:* Adaptada de [227], [228].

En este complejo panorama geológico destacan los sistemas filonianos, que es donde se localizan la mayoría de los recursos metálicos. Así, los campos filonianos resultantes de las fracturas de Plasenzuela, o de las bandas de cizalla de Montánchez o Badajoz-Córdoba han marcado la minería de la plata y el plomo. En la zona de Cáceres (Plasenzuela) destacaron filones argentíferos en las minas La Sevillana, Golondrinas, Serafina o Los Palacios. Por lo que respecta a la zona de Badajoz, las fracturas de la falla de Azuaga dieron lugar a paragénesis de esfalerita (ZnS), galena (PbS) y calcopirita ($CuFeS_2$) (minas Gerty, San Miguel, Carmelitas, etc.) [229].

En las grietas del complejo esquistograuváquico de las comarcas de La Serena y La Siberia, se formaron paragénesis metálicas similares a las anteriores, sobre todo galena argentífera, pero también esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2),

calcopirita (CuFeS_2) y minerales supergénicos procedentes de las anteriores. En la Sierra Grande de Hornachos y del río Matachel se encuentra otro sistema filoniano con brechas metálicas de pequeño tamaño, que se explotaron masivamente en el pasado, aunque hoy carecen de valor económico [229].

2.5.1. Yacimientos metálicos más importantes en Extremadura

A continuación, se describen brevemente algunos de los yacimientos metálicos más importantes en Extremadura [221]:

- **Yacimientos de antimonio:** Tanto Cáceres como Badajoz cuentan con depósitos de antimonio de paragénesis variada. Estos yacimientos de antimonio (antimonita) se asocian a plomo, zinc (esfalerita), oro, cobre, arsénico o wolframio (scheelita). La asociación cuarzo-estibina-oro está presente en las minas Mari Rosa (Valencia de Alcántara, Cáceres) o la mina Pilar (Herrera del Duque, Badajoz), mientras que el mayor depósito de la asociación antimonio-wolframio de toda Europa se encuentra en la mina San Antonio (Alburquerque, Badajoz). Otras asociaciones como cobre-estibina se presentan de forma muy dispersa y en menor número.
- **Yacimientos de wolframio y estaño:** El mayor número de yacimientos e indicios de wolframio y estaño de España se encuentran en Extremadura y Galicia. Son depósitos muy ricos pero pequeños, por lo que su explotación se ve restringida por este motivo. Aunque el yacimiento más importante de Extremadura lo constituye la mina La Parrilla (Almoharín, Cáceres), se han encontrado filones de wolframio (scheelita y wolframita) en toda la zona centro-ibérica asociados a granitos hercínicos. En las minas San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz), Sextil (Almoharín, Cáceres) y Oliva de la Frontera (Badajoz) se localizan asociaciones de wolframita-casiterita-scheelita.
- **Yacimientos de estaño:** El principal mineral de estaño es la casiterita (SnO_2), encontrándose filones acompañados de arsenopirita, piritita y

ganga de cuarzo moscovita, berilo, apatito y turmalina en las minas La Hoja (Montánchez, Cáceres), Valdeflórez y San José (Cáceres), y la Mina Teba (Serradilla, Cáceres).

- **Yacimientos de hierro:** Los indicios ferríferos más importantes se encuentran en la zona de Ossa-Morena, al sur del eje Olivenza-Monesterio, Jerez de los Caballeros y Burguillos del Cerro, en la provincia de Badajoz. Destacan varias minas de magnetita (Fe_3O_4); mina Monchi (Burguillos del Cerro, Badajoz), minas La Berrona, La Bilbaina y La Boveda (Jerez de los Caballeros, Badajoz), y mina La Jayona (Fuente de Arco, Badajoz).
- **Yacimientos de manganeso:** Las mineralizaciones más importantes de Extremadura se encuentran al suroeste de la provincia de Badajoz en términos municipales de Zahínos, Oliva de la Frontera y Jerez de los Caballeros. Normalmente van asociados al hierro y se disponen en forma de estratos.
- **Yacimientos de cromo:** Aparecen indicios al noroeste y sureste de Calzadilla de los Barros (Badajoz) en forma de cromita (FeCr_2O_4). Forman pequeños macizos ultrabásicos compuestos de peridotitas.
- **Yacimientos de cobre-níquel:** El depósito más importante se encuentra en la mina Aguablanca (Santa Olalla, Badajoz). La mineralización está constituida principalmente por pirrotina (Fe_{1-x}S), pentlandita ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) y calcopirita (CuFeS_2). Aunque esta mina es de gran interés económico y científico, no forma parte del patrimonio minero de Extremadura, por ser un yacimiento de cobre-níquel.
- **Yacimientos de plomo (plata)- zinc- cobre:** En Extremadura se han citado más de 250 indicios de estos yacimientos. Destacan las localidades de Azuaga, Castuera, y Aldeacentenera (por su riqueza en zinc). Las minas más importantes son Pozo Esperanza (Azuaga, Badajoz), Las Californias (Llera, Badajoz), Vanadio (Santa Marta de los Barros,

Badajoz), mina Piccito (Fresnedoso de Ibor, Cáceres) o la mina El Piojo (Solana, Cáceres).

- **Yacimientos de cobre:** El principal mineral de cobre es calcopirita (CuFeS_2), aunque son frecuentes los filones con minerales secundarios de cobre, principalmente azurita $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ y malaquita $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. Destacan depósitos en las zonas de Llerena-Villagarcía de la Torre (Badajoz), Monasterio-Tentudía (Badajoz) y Malcocinado (Badajoz).
- **Yacimientos de mercurio:** Las mineralizaciones de mercurio en Extremadura son muy escasas. Sólo se conocen dos indicios en las minas Mariquita y La Sultona, al oeste de Usagre, Badajoz. Se trata de mineralizaciones de morfología irregular, cuya paragénesis está constituida por cinabrio, galena, pirita, calcopirita.
- **Yacimientos de oro:** Los principales yacimientos auríferos en Extremadura se encuentran en la mina Chivote (Calzadilla, Cáceres), Pozo Ainón y Los Payes al norte de Cáceres, y en la zona de la Codosera (Badajoz). La paragénesis de estos yacimientos está constituida por arsenopirita, oro, pirita y óxidos de hierro. En algunas ocasiones aparece como oro nativo relleno de huecos en las venas de cuarzo.

2.5.2. Complejo minero Azuaga-Berlanga

El complejo Azuaga-Berlanga está situado en el suroeste de la península Ibérica y fue una de las áreas más importantes de extracción de Pb (Ag-Zn) de la provincia de Badajoz, junto con la de Castuera. Cuenta con 200 puntos de prospección y ocupa una superficie aproximada de 274.000 hectáreas [230]. Toda la explotación fue en galería, siendo las minas más importantes Triunfo, Afortunada y Joaquina, donde se alcanzaron los 300 m de profundidad. El declive de la minería metálica derivado del descenso de la cotización del plomo, unido a las dificultades de desagüe y al empobrecimiento de los filones en profundidad, hizo que la mayoría de las

minas de la zona quedarán inactivas. A pesar de esto, algunas, como la Mina San Rafael en Azuaga continuaron activas hasta el año 1940 [231].

En este complejo minero se encuentran cinco zonas con diferentes figuras de protección: los Parques Periurbanos de Conservación y Ocio La Sierra [232] y Las Quinientas [233], el Corredor Ecológico y de Biodiversidad del Río Bembézar [234] y las Zonas de Especial Conservación del Río Matachel y del Río Bembézar [235] (Figura 15).

En este trabajo se han estudiado dos zonas mineras del complejo Azuaga-Berlanga, que están muy próximas a las cuencas hidrográficas de los ríos Bembézar y Matachel. Estas zonas son la **Mina La Sierra** (Capítulo I) y **Mina San Rafael** (Capítulo II).

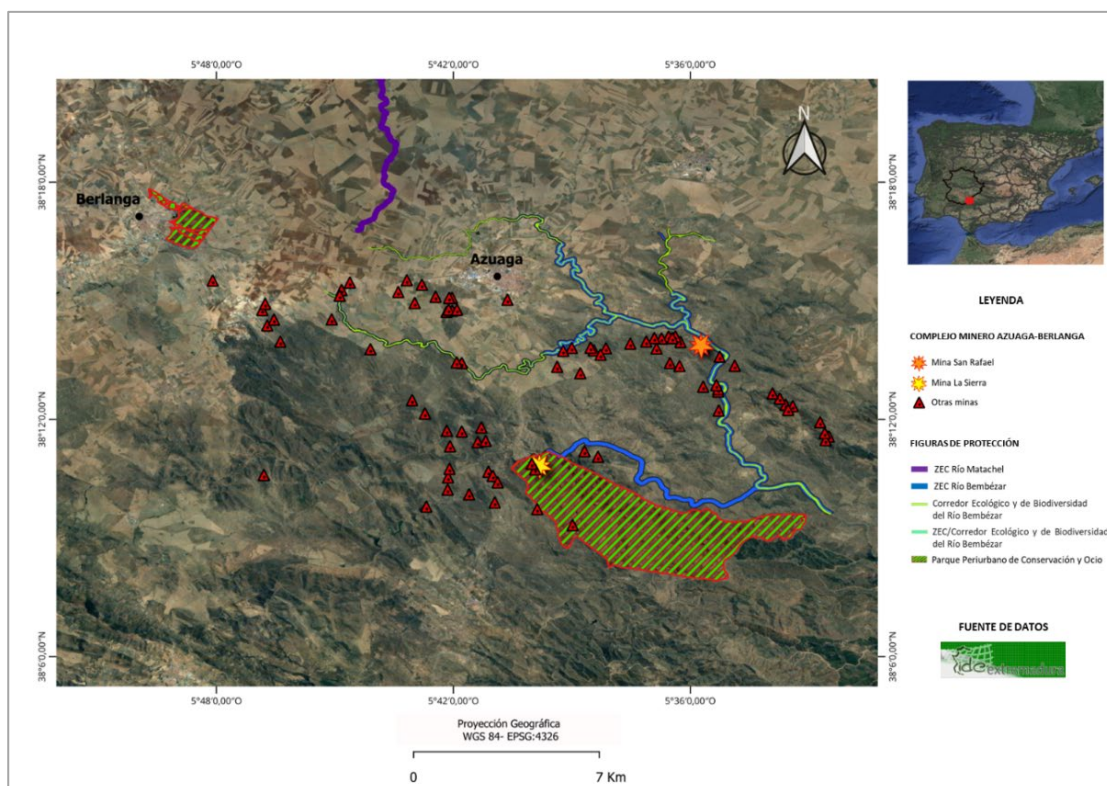


Figura 15. Ubicación de las zonas de estudio.

En el área de estudio, el clima es mediterráneo con influencia atlántica, escasas precipitaciones (promedio de 514 mm/año), y fuertes oscilaciones térmicas entre invierno y verano (8 y 26 °C, respectivamente). Los inviernos son cortos, pero con heladas intensas, mientras que las temperaturas de primavera y otoño son suaves. La evapotranspiración anual es de 884 mm, por lo que la zona presenta un índice de aridez seco-subhúmedo [236]. Los suelos dominantes son Regosoles eútricos, acompañados de Cambisoles calcáreos y Luvisoles crómicos [237], de bajo contenido en materia orgánica y de textura ligera.

En cuanto a la geología, los dos depósitos estudiados se encuentran al sur de la falla de Azuaga y están constituidos por filitas arenosas con intercalaciones de cuarcitas y grauvacas (Figura 16). La mineralización que presenta está asociada al Cámbrico Inferior-Medio, cuya paragénesis consiste en esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS₂) y calcopirita (CuFeS₂) [238].

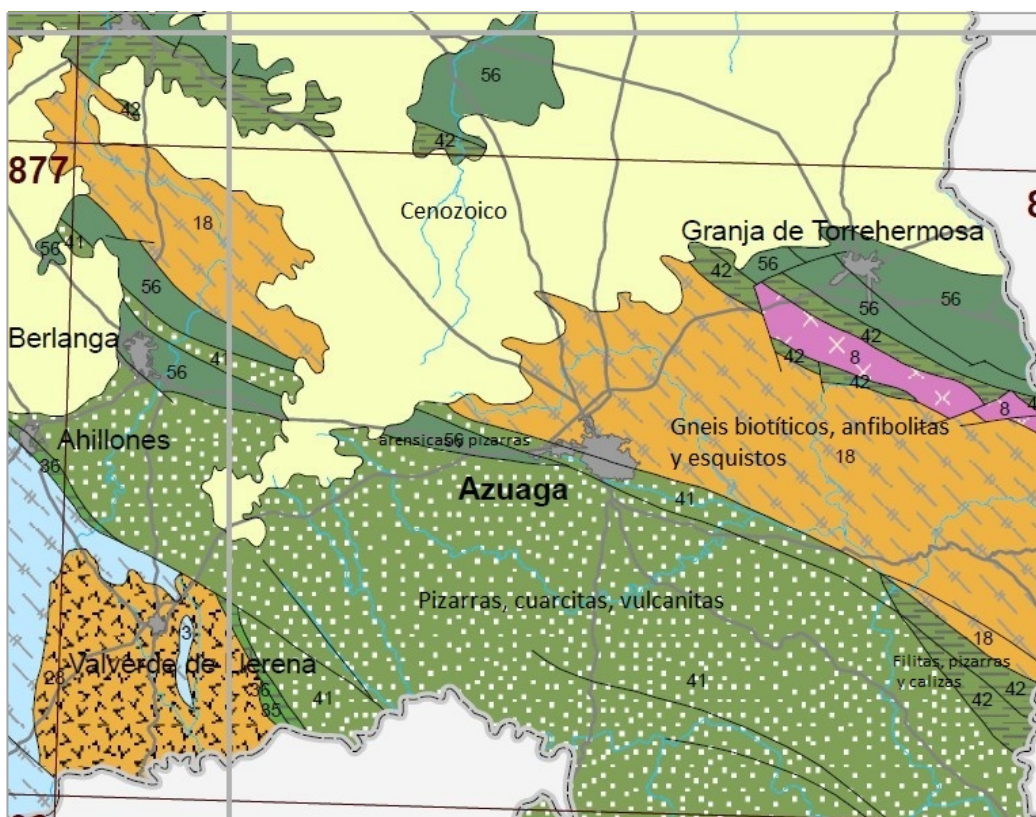


Figura 16. Geología de la zona de estudio [239].

2.5.2.1. Mina La Sierra

La Mina La Sierra se localiza en el interior de la finca "La Sierra", la cual fue declarada **Parque Periurbano de Conservación y Ocio** por el Decreto 113/2002 de 10 de septiembre de 2002 [232]. Esta zona limita con dos Parques Naturales de la Comunidad Autónoma de Andalucía, lo que la convierte en un corredor natural entre Andalucía y Extremadura, utilizado por diversas especies animales, entre las que se encuentra, el águila imperial (*Aquila aldaberti*).

La conservación y mantenimiento de este Parque Periurbano de Conservación y Ocio es de suma importancia, dado que es el hábitat del águila imperial catalogado en la categoría de "En peligro de extinción" en el Catálogo Regional de Especies Amenazadas [240] y de otras especies incluidas en dicho catálogo, como son el buitre negro (*Aegypius monachus*), el águila real (*Aquila chrysaetos*) y el gato montés (*Felis silvestris*) [232].

El área de estudio, dentro del parque, tiene una superficie de 20 hectáreas (Figura 17), por la que discurren dos arroyos estacionales que desembocan en el embalse de Azuaga (Figura 18). Este embalse fue construido en 1974 y durante más de 20 años abasteció de agua potable a las poblaciones aledañas.



Figura 17. Área de estudio Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).



Figura 18. Embalse de Azuaga (Badajoz).

En esta mina aún se conservan los depósitos de relaves, escombreras y restos de infraestructuras abandonadas (figuras 19, 20 y 21).



Figura 19. Depósitos de lodos estériles Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).



Figura 20. Escombrera Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).



Figura 21. Infraestructuras abandonadas Mina La Sierra (Azuaga, Badajoz).

2.5.2.2. Mina San Rafael

La Mina San Rafael se encuentra en una pequeña cuenca hidrográfica de 32 hectáreas, por la que discurren dos arroyos estacionales que desembocan en el río Bembézar (Figura 22).

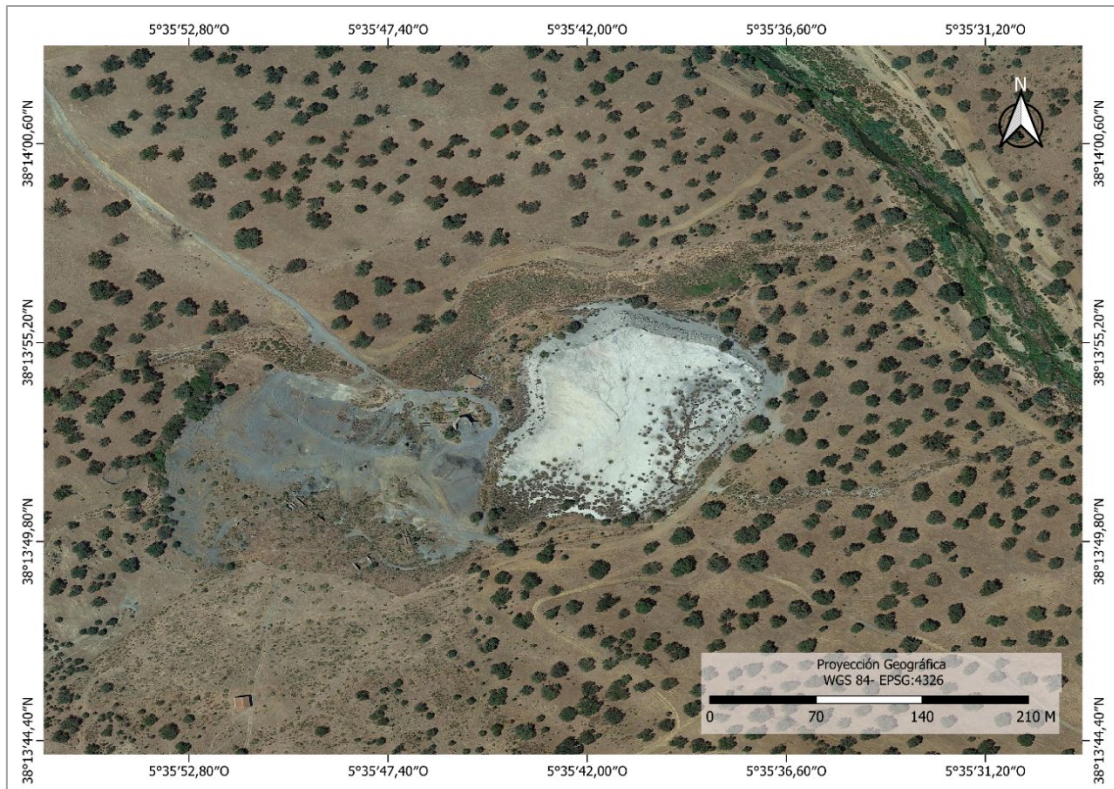


Figura 22. Vista satelital de la Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).

Esta mina fue uno de los yacimientos de Pb-Zn más importantes de Extremadura [231], del que todavía se conservan restos de construcciones (pozos, diques y otras infraestructuras), escombreras y plataforma de lodos mineros (figuras 23, 24 y 25).



Figura 23. Infraestructuras abandonadas de la Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).



Figura 24. Escombreras Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).



Figura 25. Plataforma de lodos de estériles Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La minería es una actividad invasiva que genera fuertes impactos ambientales, desde cráteres profundos que alteran la morfología de la zona hasta la destrucción del suelo. Los impactos en las propiedades físicas (pérdida de estructura), químicas (pH extremos) y/o biológicas de los suelos, conducen al desarrollo de procesos de degradación (compactación), erosión y/o contaminación (presencia de metal(oid)es), e impiden un correcto desarrollo de la vegetación.

La inadecuada o nula gestión de los residuos mineros, ha convertido los emplazamientos y sus alrededores en zonas potencialmente peligrosas tanto para la salud humana como para la del ecosistema.

La contaminación por metal(oid)es afecta negativamente a la seguridad de los suelos y a los servicios ecosistémicos que éstos aportan, por lo que la recuperación de espacios mineros implica, en primer lugar, una evaluación de la contaminación en los elementos del medio ambiente (suelo, agua y vegetación), y posteriormente la propuesta de iniciativas que integren la explotación de recursos minerales con el mantenimiento de dichos servicios.

En los últimos años se han elaborado gran número de normativas que obligan a la recuperación de los suelos del entorno minero en el marco de un modelo sostenible, lo que implica la necesidad de estudios de impacto ambiental para planificar las medidas técnicas a realizar en cada caso concreto.

Para contribuir a este modelo sostenible, nos hemos basado en la economía circular como modelo económico que contribuye a la recuperación y valorización de los residuos mineros, para convertirlos, en la medida de lo posible, en recursos.

En este trabajo se propone el empleo de algunas técnicas de descontaminación, y por consiguiente la recuperación de los SE, como son la

fitoextracción y/o fitoestabilización mediante la utilización de vegetación autóctona. Además, hemos explorado la viabilidad de utilizar una de las especies seleccionadas, en la industria cosmética después de su uso como fitorremediadora, mediante destilación de aceites esenciales y su posible incorporación en el ciclo productivo. Este tratamiento de la contaminación, desde una perspectiva integral de economía circular, puede incidir positivamente en la mejora de los SE clasificados como culturales, como son los socioeconómicos.

El **objetivo general** de este trabajo es realizar un diagnóstico ambiental y la propuesta de herramientas de gestión para la recuperación de los servicios ecosistémicos afectados.

Este objetivo general engloba algunos más específicos:

1. Determinar el contenido de metal(oid)es en los suelos, agua y vegetación autóctona del área afectada y en su entorno.
2. Establecer el grado de contaminación de los suelos afectados y su repercusión sobre los servicios ecosistémicos, en base a los valores de fondo y de referencia establecidos por la legislación.
3. Elaborar una propuesta de actuación para la evaluación y gestión sostenible de los espacios afectados por actividades mineras.
4. Estudiar la utilización de la vegetación autóctona como mecanismo de recuperación de espacios mineros.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL

Esta Tesis Doctoral sigue el esquema DPSIR y pretende contribuir al desarrollo de herramientas de gestión destinadas a la recuperación de suelos y entorno como consecuencia de la afección que originan las actividades mineras, y especialmente los impactos ambientales derivados del abandono de las mismas, sobre los servicios ecosistémicos.

La elevada demanda de recursos metálicos es la **principal fuerza motriz ejercida sobre el territorio** estudiado, como consecuencia de la utilización de dichos recursos en un gran número de actividades y necesidades tecnológicas de la sociedad [4], [8]. Esta situación provoca una gran **presión sobre el territorio** en el que se localizan los recursos minerales metálicos, fundamentalmente por las técnicas de extracción y procesamiento del mineral empleadas e intensidad de las mismas.

El **estado** en el que se encuentra el **territorio afectado** es consecuencia de las presiones ejercidas e, indudablemente, de los atributos del mismo, tanto bióticos como abióticos. Los elementos del clima (precipitación, temperatura), del biotopo (hidrografía, relieve, suelos), y la biocenosis (vegetación y fauna asociada) establecen territorios en los que se ubican suelos que, en relación con sus propiedades, pueden ser medianamente susceptibles de padecer procesos de degradación. Estas situaciones dan lugar a **impactos** de mayor o menor incidencia **en los servicios ecosistémicos**.

El análisis de las premisas anteriores nos permitirá desarrollar propuestas de acción para recuperar o mantener los SE, actuando directamente sobre las causas que originan determinadas situaciones mediante la implementación de estrategias y acciones dirigidas a: reducir la presión ejercida sobre los atributos afectados, modificar el estado del territorio y/o controlar los impactos causados.

En el complejo minero Azuaga-Berlanga, toda la extracción de minerales se realizó mediante galerías, por lo que los vestigios, una vez finalizadas las actividades, son principalmente escombreras y lodos de estériles resultantes del beneficio del mineral (Figura 26).



Figura 26. Lodos de estériles presentes en la Mina San Rafael (Azuaga, Badajoz).

Nuestro estudio se ha centrado en analizar dos áreas mineras donde la extracción mineral fue muy intensa, así como la extensión de las escombreras y lodos de estériles. Una vez que cesó la minería, **estas áreas se han destinado a la agricultura, ganadería, actividad cinegética, suministro de agua y/o actividades recreativas relacionadas con el agua y el suelo.** De acuerdo con la clasificación de SE propuesta por la Unión Europea (CICES), todas estas actividades son consideradas servicios ecosistémicos de aprovisionamiento, regulación y/o culturales, los cuales están siendo afectados por impactos de erosión, degradación y contaminación del suelo y del agua, incidiendo también en las poblaciones de flora, fauna y humanos.

Tras analizar la composición mineralógica de los suelos, la ausencia de ciertos metal(oid)es como plomo y zinc, indica una **fuerte alteración química de los residuos mineros de esfalerita y galena.** Además, la amplia gama de elementos minoritarios y traza que siempre acompañan a estos depósitos de Pb-Zn, seguramente han debido de ser fuertemente lixiviados y transportados por

el agua, de ahí las concentraciones significativas de Pb, Zn, Fe, Sb, Cr y Tl en las zonas de muestreo, siendo Zn, Pb y Tl los más abundantes en las proximidades de las minas estudiadas. En general, los niveles más elevados de Pb y Zn se encontraron en las zonas más próximas a los relaves mineros, como era de esperar, alcanzando concentraciones que superan los 20.000 mg/kg en el caso del Pb y los 30.000 mg/kg en el caso del Zn.

En cuanto al origen y dispersión de los elementos contaminantes, se ha demostrado que las relaciones entre distintos elementos proporcionan información relevante sobre el origen y dispersión de dichas sustancias [241]. Por ello, se realizó un análisis de componentes principales en cada una de las zonas estudiadas, del cual se obtuvieron dos componentes principales en cada caso, con un índice de correlación superior al 80%. Estando el primer componente (PC1) de la mina La Sierra (Capítulo I) compuesto por Ni, Cr, Co, Tl y Se, y el segundo (PC2) por Pb y Zn, mientras que en la mina San Rafael (Capítulo II) el PC1 incluye Cd, Zn, Pb, Fe y Sb y el PC2 As y Tl. Estos resultados, sumados a la alta significación obtenida, indican que los elementos que pertenecen al mismo componente principal tienen el mismo origen y/o vía de dispersión.

Para determinar el grado de contaminación de las diferentes zonas de estudio se calculó el **Índice de geoacumulación** (I_{geo}). Los resultados obtenidos indican que ambas zonas están extremadamente contaminadas por Tl, alcanzando valores que van de 7 a 10. El hecho de que el Tl esté ampliamente distribuido por toda la zona de estudio en ambas minas puede deberse a un proceso continuo de contaminación difusa, ya sea por la alteración de la esfalerita [242] o como una emisión de la combustión del carbón de las centrales térmicas cercanas al área de estudio [243]. Para el resto de metal(oid)es estudiados, el I_{geo} suele ser mayor en las proximidades de los focos de contaminación (lodos de estériles y escombreras) y en las zonas de menor pendiente, especialmente en el

caso del Pb y Zn, cuyos valores oscilan de entre extremadamente contaminado y moderadamente contaminado.

Según la legislación vigente, los suelos estudiados pueden causar daños a la salud del ecosistema, debido a que las **concentraciones de Pb, Zn, Cr y Tl superan, en todos los casos, los niveles genéricos de referencia establecidos para la región de Extremadura** [156], lo que puede influir en la seguridad del suelo. Sin embargo, esta afirmación debe interpretarse con precaución, ya que las regulaciones sólo consideran las concentraciones totales de estos metales, ignorando su especiación, biodisponibilidad y movilidad, lo que puede llevar a una sobreestimación o incluso subestimación del riesgo.

Respecto al estado de la biodiversidad, nos hemos centrado en estudiar la presencia de vegetación en las zonas mineras estudiadas. Se comprobó que, en general, esa vegetación tolera altos niveles de metal(oid)es, especialmente, en el caso de *Cistus Ladanifer* L., *Lavandula stoechas* Lam., *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss y *Scirpoides holoschoenus* (L.) Soják, siendo los elementos con mayor concentración Tl, Pb y Zn.

Por último, en vista de los resultados obtenidos y continuando con el modelo DPSIR, a día de hoy, se considera que las presiones que se ejercen sobre las zonas estudiadas no son elevadas y que los impactos que se generan son consecuencia del abandono de las instalaciones, sin ninguna medida correctora que elimine o, al menos, minimice esos impactos en los servicios ecosistémicos que se mencionan a continuación.

En el caso de la mina La Sierra (Capítulo I) al estar en el interior de un área protegida, con fuertes pendientes y próxima al embalse de Azuaga, los SE que se verían afectados serían el control de la erosión, la provisión de agua potable, la gestión de residuos sólidos (SE de regulación); la caza y la pesca (SE abastecimiento y culturales); y las actividades recreativas relacionadas con los suelos y el agua (SE culturales). Mientras que en la Mina San Rafael (Capítulo

II), donde predomina el uso agrícola y ganadero, los SE que se verían afectados serían fundamentalmente de abastecimiento. Teniendo en cuenta que los valores obtenidos de I_{geo} indican un grado de contaminación elevado y que las concentraciones de metal(oid)es en suelos superan los niveles genéricos de referencia establecidos en Extremadura, pudiendo afectar a la seguridad del suelo, consideramos que los servicios ecosistémicos del territorio podrían encontrarse suficientemente afectados, especialmente aquellos que están clasificados como servicios de abastecimiento y regulación.

5. CONCLUSIONES GENERALES

5. CONCLUSIONES GENERALES

De los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones generales:

1. Los valores del índice de geoacumulación (I_{geo}) indican que ambas zonas están contaminadas por Tl, Pb y Zn. Esta situación ocasiona impactos negativos en los servicios ecosistémicos, siendo el agua y el suministro de alimentos los SE más afectados.
2. Las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos detectados en los suelos estudiados superan los niveles genéricos de referencia establecidos para suelos en Extremadura para Co, Ni, Cr, Sb, Se, Pb y Zn en las zonas estudiadas.
3. Atendiendo a la clasificación de CICES, los servicios ecosistémicos afectados por las distintas actividades que tienen lugar en la zona (ganadería, agricultura, actividad cinegética y actividades recreativas relacionadas con el suelo y el agua) son de abastecimiento y culturales.
4. Para proteger la salud humana y la del ecosistema proponemos: (I) la estabilización de suelos para el control efectivo de la erosión y la reducción del riesgo de causar procesos de contaminación difusa, (II) control de la calidad del agua de abastecimiento, (III) seguimiento del estado de los suelos de uso agrícola y (IV) estudio del efecto de la contaminación sobre la fauna del entorno.
5. De las plantas estudiadas, se proponen como fitorremediadoras por su capacidad de extraer y/o estabilizar metal(oid)es las especies: *Cistus Ladanifer* L., *Lavandula stoechas* Lam., *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss y *Scirpoides holoschoenus* (L.) Soják.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Bustillo Revuelta, *Recursos minerales: tipología, prospección, evaluación, explotación, mineralurgia, impacto ambiental*, 2ª ed. Madrid: E.T.S. Ingenieros de Minas - U.P.S., 2000.
- [2] C. Canet Miquel y A. Camprubí i Cano, *Yacimientos minerales: Los tesoros de la Tierra*. Fondo de Cultura Económica, 2014.
- [3] C. J. Herrmann y E. O. Zappettini, *Recursos Minerales, Minería y Medio Ambiente*. en 173. Buenos Aires: Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, 2014. Accedido: 16 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.segemar.gov.ar//handle/308849217/2864>
- [4] Subdirección General de Economía Circular y Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental., «Estrategia Española de Economía Circular y Planes de Acción», *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, MITECO*, 16 de febrero de 2022. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/estrategia/> (accedido 16 de junio de 2023).
- [5] Naciones Unidas (ONU), «Acuerdo de París de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC)», Naciones Unidas

- (ONU), dic. 2015. Accedido: 22 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.refworld.org/es/docid/602021b64.html>
- [6] International Bank for Reconstruction and Development/The World Bank y Extractives Global Programmatic Support, EGPS, «The Growing Role of Minerals and Metals for a Low Carbon Future», Extractives Global Programmatic Support, EGPS, Washington, DC, Documento de trabajo 117581, jun. 2017. Accedido: 18 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://documentos.bancomundial.org/es/publication/documents-reports/documentdetail/207371500386458722/The-Growing-Role-of-Minerals-and-Metals-for-a-Low-Carbon-Future>
- [7] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Hoja de Ruta para la gestión sostenible de las Materias Primas Minerales», *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, MITECO*, 2022. <https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/planes-estrategias/materias-primas-minerales/default.aspx> (accedido 22 de junio de 2023).
- [8] International Bank for Reconstruction and Development/ The World Bank, K. Hund, D. La Porta, T. P. Fabregas, T. Laing, y J. Drexhage, «Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition», *Climate Smart Mining*; International Bank for Reconstruction and Development/ The World Bank, Washington, DC, Correspondence P166278, may 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.commdev.org/wp-content/uploads/pdf/publications/MineralsforClimateActionTheMineralIntensityoftheCleanEnergyTransition.pdf>
- [9] International Energy Agency, IEA, «Net Zero by 2050», *IEA*, 2021. <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050> (accedido 18 de junio de 2023).
- [10] M. D. Algora Weber, «El impacto geopolítico de las tierras raras en el orden internacional», *Economía industrial*, n.º 420, pp. 47-58, 2021.
- [11] C. García García, «Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España)», Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España, 2004.

- Accedido: 28 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.upct.es/handle/10317/789>
- [12] M. G. Rosique López, «Gestión de los residuos y suelos contaminados provenientes de la minería metálica: aspectos técnicos, problemas ambientales y marco normativo», Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, España, 2016. doi: 10.31428/10317/5397.
- [13] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Minería y Explosivos», *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, MITECO*, 2023. <https://energia.gob.es/mineria/Paginas/Index.aspx> (accedido 18 de abril de 2023).
- [14] M. Azadi, S. A. Northey, S. H. Ali, y M. Edraki, «Transparency on greenhouse gas emissions from mining to enable climate change mitigation», *Nat. Geosci.*, vol. 13, n.º 2, Art. n.º 2, feb. 2020, doi: 10.1038/s41561-020-0531-3.
- [15] I. Costa Llarena, «Detoxigen Riotinto: descontaminación atmosférica Minas de Riotinto», Trabajo Fin de Máster, Universidad de Alcalá, Madrid, España, 2021. Accedido: 22 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://ebuah.uah.es/dspace/handle/10017/51161>
- [16] A. Toro, J. I. García de los Ríos-Cobo, O. Fadón, R. Cabrera, y P. Acebes, «Impactos ambientales en minería metálica», *Interempresas*, 2020. <https://www.interempresas.net/Mineria/Articulos/265811-Impactos-ambientales-en-mineria-metalica.html> (accedido 22 de junio de 2023).
- [17] L. M. López-Sánchez, M. L. López-Sánchez, G. Medina-Salazar, L. M. López-Sánchez, M. L. López-Sánchez, y G. Medina-Salazar, «La prevención y mitigación de los riesgos de los pasivos ambientales mineros (PAM) en Colombia: una propuesta metodológica», *Entramado*, vol. 13, n.º 1, pp. 78-91, jun. 2017, doi: 10.18041/entramado.2017v13n1.25138.
- [18] O. Aduvire, «Drenaje ácido de mina generación y tratamiento», Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, España, 2006. [En línea]. Disponible en: https://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf

- [19] M. Xiang *et al.*, «Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Classification of Pollution Risk Management and Control Zones in the Industrial Developed City», *Environmental Management*, vol. 66, n.º 6, pp. 1105-1119, dic. 2020, doi: 10.1007/s00267-020-01370-w.
- [20] J. Molina Herrera, «Minera Escondida, Chile», *flickr*, 12 de marzo de 2014. <https://www.flickr.com/photos/28854051@N08/13094731653/> (accedido 20 de junio de 2023).
- [21] Lady Vargas, «Análisis de los impactos generados por la minería de oro y platino a cielo abierto sobre los recursos hídricos a partir de la cuantificación del consumo de agua y la carga contaminante de los vertimientos», *Revista Bioetnia*, vol. 9, n.º 2, Art. n.º 2, dic. 2012, doi: 10.51641/bioetnia.v9i2.91.
- [22] J. C. Farman, B. G. Gardiner, y J. D. Shanklin, «Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction», *Nature*, vol. 315, n.º 6016, Art. n.º 6016, may 1985, doi: 10.1038/315207a0.
- [23] A. Boerema, A. J. Rebelo, M. B. Bodi, K. J. Esler, y P. Meire, «Are ecosystem services adequately quantified?», *J Appl Ecol*, vol. 54, n.º 2, pp. 358-370, 2017, doi: 10.1111/1365-2664.12696.
- [24] G. C. Daily, *Nature's Services: Societal Dependence On Natural Ecosystems*. Washington, D.C.: Island Press, 1997.
- [25] R. Costanza *et al.*, «The value of the world's ecosystem services and natural capital», *Nature*, vol. 387, Art. n.º 6630, may 1997, doi: 10.1038/387253a0.
- [26] R. S. de Groot, R. Alkemade, L. Braat, L. Hein, y L. Willemen, «Challenges in integrating the concept of ecosystem services and values in landscape planning, management and decision making», *Ecol. Complex.*, vol. 7, n.º 3, pp. 260-272, sep. 2010, doi: 10.1016/j.ecocom.2009.10.006.
- [27] J. Alcamo, E. M. Bennett, y Millennium Ecosystem Assessment (Program), Eds., *Ecosystems and human well-being: a framework for assessment*. Washington, DC: Island Press, 2003.

-
- [28] Millennium Ecosystem Assessment (Program), Ed., *Ecosystems and human well-being: synthesis*. Washington, DC: Island Press, 2005.
- [29] D. A. Robinson *et al.*, «Natural Capital, Ecosystem Services, and Soil Change: Why Soil Science Must Embrace an Ecosystems Approach», *Vadose Zone J*, vol. 11, n.º 1, p. vzj2011.0051, feb. 2012, doi: 10.2136/vzj2011.0051.
- [30] A. McBratney, D. J. Field, y A. Koch, «The dimensions of soil security», *Geoderma*, vol. 213, pp. 203-213, ene. 2014, doi: 10.1016/j.geoderma.2013.08.013.
- [31] D. Landers, «National Ecosystem Services Classification System (NESCS): Framework Design and Policy Application», United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/800/R-15/002, 2015. [En línea]. Disponible en: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=310592&Lab=NHEERL
- [32] R. Haines-Young y M. Potschin, «Common international classification of ecosystem services (CICES) V5. 1 and guidance on the application of the revised structure.», European Environment Agency, EEA, Nottingham, UK, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://cices.eu/>
- [33] M. Potschin y R. Haines-Young, «Defining and Measuring Ecosystem Services», en *Routledge Handbook of Ecosystem Services*, M. Potschin, R. Haines-Young, R. Fish, y R. K. Turner, Eds., 1st Edition. London and New York: Routledge, 2016, pp. 25-44. [En línea]. Disponible en: <http://www.routledge.com/books/details/9781138025080/>
- [34] R. Haines-Young y M. Potschin, «CICES: Towards a common classification of ecosystem services», *European Environment Agency*, 2023. <https://cices.eu/> (accedido 21 de junio de 2023).
- [35] R. Haines-Young y M. Potschin, «Common International Classification of Ecosystem Services (CICES): Consultation on Version 4, August-December 2012.», European Environment Agency, EEA, Nottingham, UK, EEA/IEA/09/003, 2013. [En línea]. Disponible en: www.cices.eu

- [36] M. B. Potschin y R. H. Haines-Young, «Ecosystem services: Exploring a geographical perspective», *Prog Phys Geogr*, vol. 35, n.º 5, pp. 575-594, oct. 2011, doi: 10.1177/0309133311423172.
- [37] M. Glushkova, M. Zhiyanski, S. Nedkov, R. Yaneva, y L. Stoeva, «Ecosystem services from mountain forest ecosystems: conceptual framework, approach and challenges», *Silva Balc.*, vol. 21, n.º 1, Art. n.º 1, jun. 2020, doi: 10.3897/silvabalkanica.21.e54628.
- [38] B. Czúcz *et al.*, «Where concepts meet the real world: A systematic review of ecosystem service indicators and their classification using CICES», *Ecosyst. Serv.*, vol. 29, pp. 145-157, feb. 2018, doi: 10.1016/j.ecoser.2017.11.018.
- [39] European Environment Agency, EEA, «Natural capital and ecosystem services», *European Environment Agency*, 2020. <https://www.eea.europa.eu/soer/2015/europe/natural-capital-and-ecosystem-services> (accedido 23 de junio de 2023).
- [40] E. C. Brevik, L. Pereg, J. J. Steffan, y L. C. Burgess, «Soil ecosystem services and human health», *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, vol. 5, pp. 87-92, oct. 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2018.07.003.
- [41] M. G. Oropeza Cortés, J. Urciaga García, y G. Ponce Díaz, «Importancia Económica Y Social De Los Servicios De Los Ecosistemas: Una Revisión De La Agenda De Investigación (Economic and Social Importance of Ecosystem Services: A Review of Research Agenda)», *Revista Global de Negocios*, vol. 3, n.º 2, pp. 103-113, 2015.
- [42] V. A. Cerón Hernández *et al.*, «El enfoque de sistemas socioecológicos en las Ciencias Ambientales», *Investigación y Desarrollo*, vol. 27, n.º 2, pp. 85-109, dic. 2019.
- [43] Plataforma Intergubernamental sobre Biodiversidad y Servicios de los Ecosistemas (IPBES), «Identificación y análisis de impactos de la actividad minera y la explotación ilícita de minerales en los ecosistemas del territorio colombiano.», Gobierno de Colombia, Colombia, may 2019. [En línea]. Disponible en:

- <http://www.humboldt.org.co/images/documentos/3-identificacin-de-impactos-expertos.pdf>
- [44] European Environment Agency, «Environmental indicators: Typology and overview», European Environment Agency, Copenhagen, Denmark, Publication 25, sep. 1999. Accedido: 20 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/TEC25>
- [45] P. von Döhren y D. Haase, «Ecosystem Services for Planning Post-Mining Landscapes Using the DPSIR Framework», *Land*, vol. 12, n.º 5, Art. n.º 5, may 2023, doi: 10.3390/land12051077.
- [46] M. Sánchez Rivero y J. Ramajo Hernández, «Desarrollo sostenible en los municipios de la provincia de Badajoz: estimación de un modelo tipo DPSIR mediante el enfoque de ecuaciones estructurales», presentado en XXXIX Reunión de Estudios Regionales, Oviedo, España, 2013, p. 19.
- [47] C. Binder, J. Hinkel, P. Bots, y C. Pahl-Wostl, «Comparison of Frameworks for Analyzing Social-ecological Systems», *Ecol. Soc.*, vol. 18, n.º 4, nov. 2013, doi: 10.5751/ES-05551-180426.
- [48] M. D. A. Rounsevell, T. P. Dawson, y P. A. Harrison, «A conceptual framework to assess the effects of environmental change on ecosystem services», *Biodivers Conserv*, vol. 19, n.º 10, pp. 2823-2842, sep. 2010, doi: 10.1007/s10531-010-9838-5.
- [49] C. R. Kelble *et al.*, «The EBM-DPSER Conceptual Model: Integrating Ecosystem Services into the DPSIR Framework», *PLOS ONE*, vol. 8, n.º 8, p. e70766, ago. 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0070766.
- [50] D. M. Martin, A. N. Piscopo, M. M. Chintala, T. R. Gleason, y W. Berry, «Developing qualitative ecosystem service relationships with the Driver-Pressure-State-Impact-Response framework: A case study on Cape Cod, Massachusetts», *Ecol. Indic.*, vol. 84, pp. 404-415, ene. 2018, doi: 10.1016/j.ecolind.2017.08.047.
- [51] European Environment Agency, EEA, «Soil», *European Environment Agency*, 4 de abril de 2023. <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/soil> (accedido 12 de abril de 2023).

- [52] K. Adhikari y A. E. Hartemink, «Linking soils to ecosystem services — A global review», *Geoderma*, vol. 262, pp. 101-111, ene. 2016, doi: 10.1016/j.geoderma.2015.08.009.
- [53] C. Caravaca, «Un recurso vital sobre nuestros pies: Real Decreto sobre Suelos Contaminados», *Ambienta*, vol. 41, pp. 18-25, 2005.
- [54] V. Otones Migueláñez, «Diagnóstico ambiental de suelos contaminados por actividades mineras y evaluación de técnicas de estabilización para su recuperación», Universidad de Salamanca, Salamanca (España), 2014. Accedido: 18 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://gredos.usal.es/handle/10366/127842>
- [55] P. Panagos, M. Van Liedekerke, Y. Yigini, y L. Montanarella, «Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network», *J Environ Public Health*, vol. 2013, p. 11, jun. 2013, doi: 10.1155/2013/158764.
- [56] A. Payá Pérez y N. Rodríguez Eugenio, *Status of local soil contamination in Europe: revision of the indicator «Progress in the management contaminated sites in Europe»*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018. Accedido: 24 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/093804>
- [57] Q. Vincent, A. Auclerc, T. Beguiristain, y C. Leyval, «Assessment of derelict soil quality: Abiotic, biotic and functional approaches», *Sci. Total Environ.*, vol. 613-614, pp. 990-1002, feb. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.118.
- [58] Intergovernmental Technical Panel on Soils (ITPS) y FAO, «Towards a definition of soil health», *FAO*, 30 de septiembre de 2020. <https://www.fao.org/global-soil-partnership/itps> (accedido 24 de junio de 2023).
- [59] European Environment Agency, EEA, *Soil monitoring in Europe — Indicators and thresholds for soil health assessments*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/soil-monitoring-in-europe>

-
- [60] *Basic Research Opportunities in Earth Science*. Washington, D.C.: National Academies Press, 2001. doi: 10.17226/9981.
- [61] A. Koch *et al.*, «Soil Security: Solving the Global Soil Crisis», *Glob Policy*, vol. 4, n.º 4, pp. 434-441, 2013, doi: 10.1111/1758-5899.12096.
- [62] J. Bouma, «Soil science contributions towards Sustainable Development Goals and their implementation: linking soil functions with ecosystem services», *J. Plant. Nutr. Soil Sci.*, vol. 177, n.º 2, pp. 111-120, 2014, doi: 10.1002/jpln.201300646.
- [63] M. Gregor, M. Loehnertz, C. Schröder, E. Aksoy, G. Prokop, y G. Louwagie, *Land Cover Changes and Soil Functions. An approach for integrated accounting*. Vienna, Austria: European Topic Centre on Urban, Land and Soil Systems, 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.31256.08966.
- [64] CREAM, «Funciones de los suelos y su restauración», CREAM, 2016. <https://www.cream.cat/es/funcionamiento-de-los-ecosistemas/funciones-de-los-suelos-y-su-restauracion> (accedido 24 de junio de 2023).
- [65] A. Breure *et al.*, «Ecosystem services: a useful concept for soil policy making!», *Curr Opin Environ Sustain*, vol. 4, n.º 5, pp. 578-585, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cosust.2012.10.010.
- [66] L. Greiner, A. Keller, A. Grêt-Regamey, y A. Papritz, «Soil function assessment: review of methods for quantifying the contributions of soils to ecosystem services», *Land use policy*, vol. 69, pp. 224-237, dic. 2017, doi: 10.1016/j.landusepol.2017.06.025.
- [67] T. Drobnik, L. Greiner, A. Keller, y A. Grêt-Regamey, «Soil quality indicators – From soil functions to ecosystem services», *Ecol. Indic.*, vol. 94, pp. 151-169, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ecolind.2018.06.052.
- [68] C. Paul, K. Kuhn, B. Steinhoff-Knopp, P. Weißhuhn, y K. Helming, «Towards a standardization of soil-related ecosystem service assessments», *Eur J Soil Sci*, vol. 72, n.º 4, pp. 1543-1558, 2021, doi: 10.1111/ejss.13022.

- [69] S. G. Baer y H. Birgé, «Soil ecosystem services: an overview», en *Managing soil health for sustainable agriculture*, D. Reicosky, Ed., Cambridge, U.K.: Burleigh Dodds Science Publishing, 2018, pp. 17-38.
- [70] M. A. Oliver y P. J. Gregory, «Soil, food security and human health: a review», *Eur J Soil Sci*, vol. 66, n.º 2, pp. 257-276, 2015, doi: 10.1111/ejss.12216.
- [71] M. Bustillo Revuelta y C. López Jimeno, *Manual de Evaluación y Diseño de Explotaciones Mineras*. Madrid, España: ETSI Minas, 1997. Accedido: 20 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/39737352/Manual_de_Evaluacion_y_Diseño_de_Explotaciones_Mineras
- [72] S. Reis *et al.*, «Integrating health and environmental impact analysis», *Public Health*, vol. 129, n.º 10, pp. 1383-1389, oct. 2015, doi: 10.1016/j.puhe.2013.07.006.
- [73] M. de los Á. Nicolás Contreras, «Edafogénesis en escombreras mineras de la provincia de Burgos y su relación con la vegetación», Tesis doctoral, Universidad de Burgos, Burgos, España, 2010. Accedido: 29 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10259/111>
- [74] K. Ding *et al.*, «Ecosystem services provided by heavy metal-contaminated soils in China», *J. Soils Sediments*, vol. 18, n.º 2, pp. 380-390, feb. 2018, doi: 10.1007/s11368-016-1547-6.
- [75] European Environment Agency, EEA, «Land and soil pollution - widespread, harmful and growing.», *European Environment Agency*, 2020. <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2020/articles/land-and-soil-pollution> (accedido 22 de marzo de 2023).
- [76] N. Rodríguez-Eugenio, M. McLaughlin, y D. Pennock, *La contaminación del suelo: una realidad oculta*. Roma: FAO, 2019.
- [77] M. Pozo y M. I. Carretero León, «Recursos minerales y salud.», *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, vol. 16, n.º 3, pp. 262-275, 2008.

- [78] K. Soetan, C. Olaiya, y O. Oyewole, «The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants: A review», *J. Food Sci.*, vol. 4, n.º 5, pp. 200-222, may 2010.
- [79] M. Islam y F. Gracia, «Los Antioxidantes para la Salud Óptima», *Revista Médico Científica*, vol. 26, n.º 2, Art. n.º 2, 2013.
- [80] J.-S. Lee, H.-T. Chon, y K.-W. Kim, «Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site», *Environ Geochem Health*, vol. 27, n.º 2, pp. 185-191, ago. 2005, doi: 10.1007/s10653-005-0131-6.
- [81] J. L. Domingo, «Metal-induced developmental toxicity in mammals: a review», *J. Toxicol. Environ. Health*, vol. 42, n.º 2, pp. 123-141, jun. 1994, doi: 10.1080/15287399409531868.
- [82] J. M. Llobet, M. Schuhmacher, y J. L. Domingo, «Observations on metal trends in soil and vegetation samples collected in the vicinity of a hazardous waste incinerator under construction (1996–1998)», *Toxicol. Sci.*, vol. 77, n.º 1-2, pp. 119-129, sep. 2000, doi: 10.1080/02772240009358942.
- [83] P. Boffetta y F. Nyberg, «Contribution of environmental factors to cancer risk», *Br. Med. Bull.*, vol. 68, n.º 1, pp. 71-94, dic. 2003, doi: 10.1093/bmp/ldg023.
- [84] M. L. K. Rodrigues y M. L. L. Formoso, «Exposure to Selected Heavy Metals Through Water Ingestion in an Area Under the Influence of Tanneries», *Environ Geochem Health*, vol. 27, n.º 5, pp. 397-408, dic. 2005, doi: 10.1007/s10653-004-7980-2.
- [85] M. I. Carretero León y M. Pozo Rodríguez, *Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente: salud y medio ambiente*. Madrid, España: Ediciones Paraninfo, S.A., 2007.
- [86] J. A. Centeno, R. B. Finkelman, y O. Selinus, «Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health», *Geosciences*, vol. 6, n.º 1, Art. n.º 1, mar. 2016, doi: 10.3390/geosciences6010008.
- [87] C. D. Klaassen y J. B. Watkins, *Casarett y Doull: fundamentos de toxicología*. Madrid, España: McGraw-Hill Interamericana, 2005.

- [88] I. Ortiz Bernard, J. Sanz García, M. Dorado Valiño, y S. Villar Fernández, «Técnicas de recuperación de suelos contaminados», Universidad de Alcalá, Dirección General de Universidades e Investigación, Madrid, España, Informe de Vigilancia Tecnológica, 2007. [En línea]. Disponible en: http://www.madrimasd.org/sites/default/files/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt6_tecnicas_recuperacion_suelos_contaminados.pdf
- [89] J. Alcalá, M. Sosa, M. Moreno, C. Quintana, C. Terrazas, y Y. O. Rivero, «Metales pesados en suelo urbano como un indicador de la calidad ambiental: ciudad de Chihuahua, México», *Multequina*, vol. 18, pp. 53-69, 2009.
- [90] N. Rascio y F. Navari-Izzo, «Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?», *Plant Science*, vol. 180, n.º 2, pp. 169-181, feb. 2011, doi: 10.1016/j.plantsci.2010.08.016.
- [91] J. E. Tintinalli, J. S. Stapczynski, O. J. Ma, D. M. Yealy, G. D. Meckler, y D. M. Cline, Eds., *Medicina de urgencias*, 8.ª ed. United States: McGraw-Hill, 2018. Accedido: 15 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://accessmedicina.mhmedical.com/book.aspx?bookID=2329>
- [92] C. Li *et al.*, «A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques», *Soil Sediment Contam*, vol. 28, n.º 4, pp. 380-394, may 2019, doi: 10.1080/15320383.2019.1592108.
- [93] B. J. Alloway, Ed., *Heavy Metals in Soils*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. doi: 10.1007/978-94-011-1344-1.
- [94] J. E. Fergusson, *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Elsevier Science Limited, 1990.
- [95] M. Lago Vila, «Biodisponibilidad de metales pesados en suelos contaminados», <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidade de Vigo, Ourense (España), 2018. Accedido: 19 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=221733>
- [96] L. F. Londoño-Franco, P. T. Londoño-Muñoz, y F. G. Muñoz-García, «Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal.», *Bioteología en el Sector*

- Agropecuaria y Agroindustrial*, vol. 14, n.º 2, pp. 145-153, dic. 2016, doi: 10.18684/BSAA(14)145-153.
- [97] E. Keller, *Environmental Geology*, 9th edition. Upper Saddle River, N.J: Pearson, 2010.
- [98] J. J. Vicente Martorell, «Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa suratlántica andaluza afectados por contaminación difusa», doctoral thesis, Universidad de Cadiz, Cadiz, España, 2010. Accedido: 25 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10498/15776>
- [99] P. L. Smedley y D. G. Kinniburgh, «A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters», *Appl. Geochemistry*, vol. 17, n.º 5, pp. 517-568, may 2002, doi: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.
- [100] Ministerio de Medio Ambiente, «Glosario de términos - Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire», *Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire*, 2015. <https://sinca.mma.gob.cl/index.php/pagina/index/id/glosario> (accedido 16 de abril de 2023).
- [101] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Public Health Statement for Arsenic», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, 25 de enero de 2021. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html (accedido 16 de abril de 2023).
- [102] Ł. Stachnik, B. Korabiewski, J. Raczyk, M. Łopuch, y I. Wieczorek, «Arsenic pollution in Quaternary sediments and water near a former gold mine» *Sci Rep*, vol. 10, n.º 1, Art. n.º 1, oct. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-74403-3.
- [103] P. K. Singh y R. K. Tewari, «Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of Brassica juncea L. plants», *J Environ Biol*, vol. 24, n.º 1, pp. 107-112, ene. 2003.
- [104] I. Morán Chorro, J. B. Martínez de Irujo, L. Marruecos-Sant, y S. Nogué Xarau, *Toxicología Clínica*. Madrid, España: Difusión Jurídica y Temas de Actualidad S.A, 2011.

- [105] D. D. Vakharia *et al.*, «Effect of Metals on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Induction of CYP1A1 and CYP1A2 in Human Hepatocyte Cultures», *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 170, n.º 2, pp. 93-103, ene. 2001, doi: 10.1006/taap.2000.9087.
- [106] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Resúmenes de Salud Pública - Cobalto (Cobalt)», *ATSDR en Español*, 25 de enero de 2021. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.html (accedido 16 de abril de 2023).
- [107] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «ToxFAQs™ for Cobalt», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, 9 de febrero de 2023. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=372&toxid=64> (accedido 16 de abril de 2023).
- [108] L. Leysens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts, y L. Maes, «Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects», *Toxicology*, vol. 387, pp. 43-56, jul. 2017, doi: 10.1016/j.tox.2017.05.015.
- [109] International Agency for Research on Cancer (IARC), «Occupational exposure to nickel and hexavalent chromium and the risk of lung cancer in a pooled analysis of case-control studies (SYNERGY)», *Int J Cancer*, vol. 152, n.º 4, pp. 645-660, feb. 2023, doi: 10.1002/ijc.34272.
- [110] J. C. Almeida *et al.*, «Chromium removal from contaminated waters using nanomaterials – A review», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 277-291, sep. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.05.005.

- [111] M. Gaioli, D. Amoedo, y D. González, «Impact of mercury on human health and the environment», *Arch Argent Pediatr*, vol. 110, n.º 3, pp. 259-264, 2012, doi: 10.5546/aap.2012.259.
- [112] T. W. Clarkson y L. Magos, «The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds», *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 36, n.º 8, pp. 609-662, ene. 2006, doi: 10.1080/10408440600845619.
- [113] United States Environmental Protection Agency (EPA), «Health Effects of Exposures to Mercury», 3 de septiembre de 2015. <https://www.epa.gov/mercury/health-effects-exposures-mercury> (accedido 17 de abril de 2023).
- [114] United States Environmental Protection Agency (EPA), «Basic Information about Mercury», 20 de agosto de 2015. <https://www.epa.gov/mercury/basic-information-about-mercury> (accedido 17 de abril de 2023).
- [115] European Environment Agency, «El mercurio, una amenaza persistente para el medio ambiente y la salud», *EEA Newsletter*, n.º 3, oct. 2018, Accedido: 16 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/es/articles/el-mercurio-una-amenaza-persistente>
- [116] D. Schaumlöffel, «Nickel species: Analysis and toxic effects», *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 26, n.º 1, pp. 1-6, ene. 2012, doi: 10.1016/j.jtemb.2012.01.002.
- [117] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Toxicological profile for lead», U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service., Atlanta, GA, 2020. doi: 10.15620/cdc:95222.
- [118] N. Molina Montoya, P. Aguilar Casas, y C. Cordovez Wandurraga, «Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana», *Ciencia y Tecnología para la Salud Visual y Ocular*, vol. 8, n.º 1, pp. 77-88, 2010.
- [119] S. Sundar y J. Chakravarty, «Antimony Toxicity», *Int J Environ Res Public Health*, vol. 7, n.º 12, pp. 4267-4277, dic. 2010, doi: 10.3390/ijerph7124267.

- [120] M. Tschan, B. H. Robinson, R. Schulín, M. Tschan, B. H. Robinson, y R. Schulín, «Antimony in the soil–plant system – a review», *Environ. Chem.*, vol. 6, n.º 2, pp. 106-115, abr. 2009, doi: 10.1071/EN08111.
- [121] S. Mitsunobu, T. Harada, K. Hoshino, y Y. Takahashi, «X-ray Absorption Study on the Dominance of Sb(V) as Secondary Antimony Species in Soil», *Chem. Lett.*, vol. 34, n.º 12, pp. 1656-1657, dic. 2005, doi: 10.1246/cl.2005.1656.
- [122] S. Mitsunobu, T. Harada, y Y. Takahashi, «Comparison of Antimony Behavior with that of Arsenic under Various Soil Redox Conditions», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n.º 23, pp. 7270-7276, dic. 2006, doi: 10.1021/es060694x.
- [123] A. Kabata-Pendias y A. B. Mukherjee, *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-32714-1.
- [124] F. Baroni, A. Boscagli, G. Protano, y F. Riccobono, «Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area», *Environ Pollut*, vol. 109, n.º 2, pp. 347-352, ago. 2000, doi: 10.1016/S0269-7491(99)00240-7.
- [125] M. He, «Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China», *Environ Geochem Health*, vol. 29, n.º 3, pp. 209-219, jun. 2007, doi: 10.1007/s10653-006-9066-9.
- [126] N. J. Wilson, D. Craw, y K. Hunter, «Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand», *Environ Pollut*, vol. 129, n.º 2, pp. 257-266, may 2004, doi: 10.1016/j.envpol.2003.10.014.
- [127] A. M. Murciego *et al.*, «Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)», *Environ. Pollut.*, vol. 145, n.º 1, pp. 15-21, ene. 2007, doi: 10.1016/j.envpol.2006.04.004.
- [128] G. Okkenhaug, Y.-G. Zhu, L. Luo, M. Lei, X. Li, y J. Mulder, «Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area», *Environ Pollut*, vol. 159, n.º 10, pp. 2427-2434, oct. 2011, doi: 10.1016/j.envpol.2011.06.028.

- [129] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, «ToxFAQs™: Antimonio (Antimony)», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, 28 de julio de 2022. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts23.html (accedido 17 de abril de 2023).
- [130] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Public Health Statement for Selenium», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, 2003. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/PHS/PHS.aspx?phsid=151&toxid=28> (accedido 17 de abril de 2023).
- [131] S. Etteieb, S. Magdouli, M. Zolfaghari, y S. Brar, «Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review», *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134339, ene. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134339.
- [132] A. Tremel, P. Masson, H. Garraud, O. F. X. Donard, D. Baize, y M. Mench, «Thallium in French agrosystems—II. Concentration of thallium in field-grown rape and some other plant species», *Environ Pollut*, vol. 97, n.º 1, pp. 161-168, ene. 1997, doi: 10.1016/S0269-7491(97)00060-2.
- [133] I. Pais y J. B. J. Jr, *The Handbook of Trace Elements*, 1st Edition. Florida, EE.UU.: CRC Press, Boca Ratón, 1997.
- [134] A. Kabata-Pendias y H. Pendias, *Trace elements in soils and plants*, 3rd ed. Boca Raton London New York Washington, D.C.: CRC Press, 2001.
- [135] T. Xiao, J. Guha, y D. Boyle, «High thallium content in rocks associated with Au–As–Hg–Tl and coal mineralization and its adverse environmental potential in SW Guizhou, China», *Geochem-Explor Env A*, vol. 4, n.º 3, pp. 243-252, ago. 2004, doi: 10.1144/1467-7873/04-204.
- [136] G. Kazantzis, «Thallium in the Environment and Health Effects», *Environ Geochem Health*, vol. 22, n.º 4, pp. 275-280, dic. 2000, doi: 10.1023/A:1006791514080.
- [137] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) y U.S. Department of Health and Human Services, «Toxicological Profile for Thallium», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxic Substances Portal.*, 1992. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp54.pdf> (accedido 17 de abril de 2023).

- [138] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «ToxFAQs™ for Thallium», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxic Substances Portal.*, 17 de febrero de 2015. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=308&toxid=49> (accedido 17 de abril de 2023).
- [139] K. H. Vardhan, P. S. Kumar, y R. C. Panda, «A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives», *J. Mol. Liq.*, vol. 290, p. 111197, sep. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111197.
- [140] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) y U.S. Department of Health and Human Services, «Public Health Statement for Zinc», *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxic Substances Portal.*, 18 de marzo de 2014. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/PHS/PHS.aspx?phsid=300&toxid=54> (accedido 17 de abril de 2023).
- [141] Parlamento Europeo, «Resolución del Parlamento Europeo, de 28 de abril de 2021, sobre la protección del suelo (2021/2548(RSP))», *Parlamento europeo*, 18 de abril de 2021. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2021-0143_ES.html (accedido 26 de junio de 2023).
- [142] Consejo de las Comunidades Europeas, *Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.*, vol. DOUE-L-1986-81012. 1986, pp. 6-12. Accedido: 26 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/2022-01-01/eng>
- [143] *Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales*, vol. 143. 2004. Accedido: 7 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/dir/2004/35/oj/spa>
- [144] *Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro*, vol. 372. 2006. Accedido: 7 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/dir/2006/118/oj/spa>

- [145] *Directiva 2014/80/UE de la Comisión, de 20 de junio de 2014, que modifica el anexo II de la Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro* Texto pertinente a efectos del EEE, vol. 182. 2014. Accedido: 7 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/dir/2014/80/oj/spa>
- [146] *Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida) (Texto pertinente a efectos del EEE)*, vol. 334. 2010. Accedido: 7 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj/spa>
- [147] Jefatura del Estado, *Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular*, vol. BOE-A-2022-5809. 2022, pp. 48578-48733. Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/l/2022/04/08/7>
- [148] Ministerio de la Presidencia y para las Administraciones Territoriales, *Corrección de errores de la Orden PRA/1080/2017, de 2 de noviembre, por la que se modifica el anexo I del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*, vol. BOE-A-2018-4154. 2018, pp. 32785-32785. Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/o/2017/11/02/pra1080/corrigendum/20180324>
- [149] Ministerio de la Presidencia, *Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.*, vol. BOE-A-2005-895. 2005, pp. 1833-1843. Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2005-895&p=20171109&tn=6>
- [150] Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, *Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados.*, vol. BOJA15-038-00441. 2015, pp. 1-441. Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.juntadeandalucia.es/boja/2015/38/3>

- [151] Departamento de Medio Ambiente de Aragón, *ORDEN de 5 de mayo de 2008, del Departamento de Medio Ambiente, por la que se procede al establecimiento de los niveles genéricos de referencia para la protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Aragón*. 2008, pp. 9331-9332. Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boa.aragon.es/cgi-bin/EBOA/BRSCGI?CMD=VEROBJ&MLKOB=273737401414&type=pdf>
- [152] Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, *Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados en Suelos del Principado de Asturias.*, vol. BOPA-2014-06617. 2014, p. 2. Accedido: 12 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: https://sede.asturias.es/ast/bopa-disposiciones?p_p_id=pa_sede_bopa_web_portlet_SedeBopaDispositionWeb&p_p_lifecycle=0&_pa_sede_bopa_web_portlet_SedeBopaDispositionWeb_mvcRenderCommandName=%2Fdisposition%2Fdetail&p_r_p_dispositionText=2014-06617&p_r_p_dispositionReference=2014-06617&p_r_p_dispositionDate=21%2F04%2F2014
- [153] Ministerio de Ciencia e Innovación, *Resolución de 23 de septiembre de 2010, del Instituto Geológico y Minero de España, por la que se publica el Convenio de colaboración con la Comunidad Autónoma de Cantabria, para determinación de niveles de fondo y de niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Cantabria.*, vol. BOE-A-2010-15508. 2010, pp. 85849-85855. Accedido: 12 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2010-15508
- [154] Departamento de la Presidencia Cataluña, *Decreto Legislativo 1/2009, de 21 de julio, por el que se aprueba el Texto refundido de la Ley reguladora de los residuos.*, vol. BOE-A-2009-17181. 2009, pp. 90534-90574. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2009/BOE-A-2009-17181-consolidado.pdf>

- [155] Consejería de Presidencia Comunidad de Madrid, «ORDEN 2770/2006, de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid.», *Legislación de la Comunidad de Madrid*, 11 de agosto de 2006. http://www.madrid.org/wleg_pub/secure/normativas/contenidoNormativa.jsf?opcion=VerHtml&nmnorma=4097&eli=true#no-back-button (accedido 13 de abril de 2023).
- [156] Consejería de Agricultura, Desarrollo Rural, Medio Ambiente y Energía, *Decreto 49/2015, de 30 de marzo, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura.*, vol. 2015040054. 2015, pp. 10145-10181. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2015/640o/15040054.pdf>
- [157] Consellería de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, *Decreto 60/2009, de 26 de febrero, sobre suelos potencialmente contaminados y procedimiento para la declaración de suelos contaminados.* 2009. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.xunta.gal/dog/Publicados/2009/20090324/Anuncio10CC6_es.html
- [158] Comunidad Autónoma de las Illes Balears, *Ley 8/2019, de 19 de febrero, de residuos y suelos contaminados de las Illes Balears*, vol. BOE-A-2019-5577. 2019, pp. 38765-38834. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es-ib/l/2019/02/19/8>
- [159] Consejería de Transición Ecológica, Lucha contra el Cambio Climático y Planificación Territorial, *ORDEN de 17 de febrero de 2022, por la que se regulan los niveles genéricos de referencia para los metales pesados aplicables a las actividades potencialmente contaminantes del suelo en la Comunidad Autónoma de Canarias.*, vol. BOC-A-2022-042-666. 2022, pp. 1-6. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.gobiernodecanarias.org/boc/2022/042/001.html>
- [160] Comunidad Foral de Navarra, *Ley Foral 14/2018, de 18 de junio, de Residuos y su Fiscalidad*, vol. BOE-A-2018-8953. 2018, pp. 65292-65331. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es-nc/lf/2018/06/18/14>

- [161] Comunidad Autónoma del País Vasco, *Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo*, vol. BOE-A-2015-8272. 2015, pp. 62274-62311. Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es-pv/l/2015/06/25/4>
- [162] Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030, «Agenda 2030», *Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030*, 2021. <https://www.mdsocialesa2030.gob.es/index.htm> (accedido 14 de mayo de 2023).
- [163] Parlamento Europeo, «Economía circular: definición, importancia y beneficios», *Noticias Parlamento Europeo*, 22 de febrero de 2023. <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios> (accedido 14 de mayo de 2023).
- [164] P. Schroeder, K. Anggraeni, y U. Weber, «The Relevance of Circular Economy Practices to the Sustainable Development Goals», *J Ind Ecol*, vol. 23, n.º 1, pp. 77-95, 2019, doi: 10.1111/jiec.12732.
- [165] J. M. Allwood, «Chapter 30 - Squaring the Circular Economy: The Role of Recycling within a Hierarchy of Material Management Strategies», en *Handbook of Recycling*, E. Worrell y M. A. Reuter, Eds., Boston: Elsevier, 2014, pp. 445-477. doi: 10.1016/B978-0-12-396459-5.00030-1.
- [166] M. Sillanpaa y C. Ncibi, *The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy*, 1st Edition. Elsevier Science, 2019. Accedido: 26 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://shop.elsevier.com/books/the-circular-economy/sillanpaa/978-0-12-815267-6>
- [167] G. McCarney, «Planetary boundaries, global material demand and the emerging circular economy: Implications for upstream resource producers and primary material exporters», *Social Sciences and Humanities Research Council of Canada*, 11 de mayo de 2012. https://www.sshrc-crsh.gc.ca/society-societe/community-communite/ifca-iac/evidence_briefs-donnees_probantes/earth_carrying_capacity-capacite_limite_terre/mccarney-eng.aspx (accedido 28 de junio de 2023).

- [168] M. Edraki, T. Baumgartl, E. Manlapig, D. Bradshaw, D. M. Franks, y C. J. Moran, «Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches», *J. Clean. Prod.*, vol. 84, pp. 411-420, dic. 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.04.079.
- [169] É. Lèbre, G. D. Corder, y A. Golev, «Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource», *Miner. Eng.*, vol. 107, pp. 34-42, jun. 2017, doi: 10.1016/j.mineng.2016.12.004.
- [170] M. Tayebi-Khorami, M. Edraki, G. Corder, y A. Golev, «Re-Thinking Mining Waste through an Integrative Approach Led by Circular Economy Aspirations», *Minerals*, vol. 9, n.º 5, Art. n.º 5, may 2019, doi: 10.3390/min9050286.
- [171] D. Julca Zuloeta, *La economía circular en la minería peruana*. en Documentos de Proyectos. Perú: Comisión Económica para América Latina y el Caribe, CEPAL, 2022. Accedido: 26 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11362/47895>
- [172] F. J. Ayala Carcedo, «La rotura de la balsa de residuos mineros de Aznalcóllar (España) de 1998 y el desastre ecológico consecuente del río Guadiamar: causas, efectos y lecciones», *Boletín geológico y minero*, vol. 115, n.º 4, pp. 711-738, 2004.
- [173] P. Madejón, M. T. Domínguez, E. Madejón, F. Cabrera, T. Marañón, y J. M. Murillo, «Soil-plant relationships and contamination by trace elements: A review of twenty years of experimentation and monitoring after the Aznalcóllar (SW Spain) mine accident», *Sci. Total Environ.*, vol. 625, pp. 50-63, jun. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.277.
- [174] Klohn Crippen Berger, «Study of Tailings Management Technologies», Mine Environment Neutral Drainage, MEND, York, United Kingdom, 2.50.1, 2017. Accedido: 27 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: https://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2.50.1Tailings_Management_TechnologiesL.pdf
- [175] C. Li, H. Sun, Z. Yi, y L. Li, «Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: part 2: The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material», *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n.º 1-3, pp. 78-83, feb. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.019.

- [176] X. Huang, R. Ranade, y V. C. Li, «Feasibility study of developing green ECC using iron ore tailings powder as cement replacement.», *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 25, n.º 7, pp. 923-931, jul. 2013, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000674.
- [177] A. U. Shettima, M. W. Hussin, Y. Ahmad, y J. Mirza, «Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete», *Constr Build Mater.*, vol. 120, pp. 72-79, sep. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.095.
- [178] L. F. de Magalhães *et al.*, «Iron ore tailings as addition to partial replacement of Portland cement», *Materials Science Forum*, vol. 930, pp. 125-130, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.125.
- [179] X. Lv, W. Shen, L. Wang, Y. Dong, J. Zhang, y Z. Xie, «A comparative study on the practical utilization of iron tailings as a complete replacement of normal aggregates in dam concrete with different gradation», *J. Clean. Prod.*, vol. 211, pp. 704-715, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.107.
- [180] P. Dhanabal y K. S. Sushmitha, «Efecto de los relaves de mineral de hierro y polvo de vidrio en las propiedades del concreto», *Rev. Ing. de Construccion*, vol. 37, n.º 1, pp. 47-57, abr. 2022, doi: 10.7764/ric.00017.21.
- [181] W. Pardavé Livia, Y. Plata, y W. S. García Díaz, «Disminución de pasivos ambientales mineros PAM mediante la obtención de espuma de vidrio», *Revista Colombiana de Materiales*, n.º 18, Art. n.º 18, 2022, doi: 10.17533/RCM/udea.rcm.n18a03.
- [182] B. Xiong *et al.*, «Utilization of carbonate-based tailings to remove Pb(II) from wastewater through mechanical activation», *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134270, ene. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134270.
- [183] Y. Geng *et al.*, «Resourceful treatment of harsh high-nitrogen rare earth element tailings (REEs) wastewater by carbonate activated Chlorococcum sp. microalgae», *J. Hazard. Mater.*, vol. 423, n.º Pt A, p. 127000, feb. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127000.
- [184] L. A. de Castro Bastos, G. C. Silva, J. C. Mendes, y R. A. Fiorotti Peixoto, «Using Iron Ore Tailings from Tailing Dams as Road Material», *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 28, n.º 10, p. 04016102, oct. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001613.

- [185] T. Zhang, L. Wang, y Y. Zhang, «The Environmental Study on Utilization of Casting Waste Sand and Iron Tailing Sand as Road Base Materials», *Ekoloji*, vol. 27, n.º 106, pp. 1615-1624, nov. 2018.
- [186] J. L. B. Galvão, H. D. Andrade, G. J. Brigolini, R. A. F. Peixoto, y J. C. Mendes, «Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints», *J. Clean. Prod.*, vol. 200, pp. 412-422, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.313.
- [187] P. Kinnunen, M. Karhu, E. Yli-Rantala, P. Kivikytö-Reponen, y J. Mäkinen, «A review of circular economy strategies for mine tailings», *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 8, p. 100499, jun. 2022, doi: 10.1016/j.clet.2022.100499.
- [188] D. M. Castillo Cotrina, R. Castellanos Cabrera, y E. Tirado Rebaza, «Acción biooxidativa de cultivos microbianos biolixiviantes sobre la arsenopirita», *Ciencia & Desarrollo*, vol. 20, n.º 1, Art. n.º 1, jun. 2021, doi: 10.33326/26176033.2021.1.1108.
- [189] R. Zamarreño y F. Díaz, «Recuperación de metales económicamente importantes desde relaves mineros abandonados, usando biolixiviación en columnas de fase inversa, de bajo costo y ambientalmente sostenible», *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 12, n.º 4, pp. 31-42, 2021.
- [190] E. Álvarez-Ayuso, A. Murciego, M. A. Rodríguez, y R. Mosser-Ruck, «Cement encapsulation processes to mitigate the risks posed by different types of antimony-bearing mine waste», *J. Clean. Prod.*, vol. 372, p. 133671, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133671.
- [191] R. S. de Groot, M. A. Wilson, y R. M. J. Boumans, «A typology for the classification, description and valuation of ecosystem functions, goods and services», *Ecol Econ*, vol. 41, n.º 3, pp. 393-408, jun. 2002, doi: 10.1016/S0921-8009(02)00089-7.
- [192] R. de Groot *et al.*, «Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units», *Ecosyst. Serv.*, vol. 1, n.º 1, pp. 50-61, jul. 2012, doi: 10.1016/j.ecoser.2012.07.005.
- [193] K. Meyer y P. Newman, «The Planetary Accounting Framework: a novel, quota-based approach to understanding the impacts of any scale of human activity in the context of the Planetary Boundaries», *Sustain. Earth*, vol. 1, n.º 1, p. 4, oct. 2018, doi: 10.1186/s42055-018-0004-3.

- [194] M. V. Balzan *et al.*, «Improving ecosystem assessments in Mediterranean social-ecological systems: a DPSIR analysis», *Ecosystems and People*, vol. 15, n.º 1, pp. 136-155, ene. 2019, doi: 10.1080/26395916.2019.1598499.
- [195] K. Raworth, *Doughnut Economics: Seven Ways to Think Like a 21st-Century Economist*. UK: Chelsea Green Publishing, 2017. Accedido: 28 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.chelseagreen.com/product/doughnut-economics-paperback/>
- [196] D. Vela-Almeida, M. León, y J. L. Lewinsohn, *Indicadores de sostenibilidad en la minería metálica*. América Latina y el Caribe: Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), 2021. Accedido: 22 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11362/46876>
- [197] M. L. Álvarez Calvo, «Tratamiento de suelos contaminados por metales mediante combinación de técnicas de fitorremediación con adición de biochar», Tesis doctoral, E.T.S.I. Industriales (UPM), Madrid, España, 2019. Accedido: 29 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://oa.upm.es/55865/>
- [198] A. González-Martínez, M. de Simón-Martín, R. López, R. Táboas-Fernández, y A. Bernardo-Sánchez, «Remediation of Potential Toxic Elements from Wastes and Soils: Analysis and Energy Prospects», *Sustainability*, vol. 11, n.º 12, Art. n.º 12, ene. 2019, doi: 10.3390/su11123307.
- [199] X. Wan, M. Lei, y T. Chen, «Review on remediation technologies for arsenic-contaminated soil», *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 14, n.º 2, p. 24, dic. 2019, doi: 10.1007/s11783-019-1203-7.
- [200] C. Garbisu y I. Alkorta, «Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment», *Bioresour. Technol.*, vol. 77, n.º 3, pp. 229-236, may 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00108-5.
- [201] S. Khalid, M. Shahid, N. K. Niazi, B. Murtaza, I. Bibi, y C. Dumat, «A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils», *J Geochem Explor*, vol. 182, pp. 247-268, nov. 2017, doi: 10.1016/j.gexplo.2016.11.021.

- [202] A. Yan, Y. Wang, S. N. Tan, M. L. Mohd Yusof, S. Ghosh, y Z. Chen, «Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land», *Front. Plant Sci.*, vol. 11, 2020, doi: 10.3389/fpls.2020.00359.
- [203] R. Clemente, D. J. Walker, y M. P. Bernal, «Uptake of heavy metals and As by Brassica juncea grown in a contaminated soil in Aznalcóllar (Spain): the effect of soil amendments», *Environ Pollut*, vol. 138, n.º 1, pp. 46-58, nov. 2005, doi: 10.1016/j.envpol.2005.02.019.
- [204] S. Chu *et al.*, «Effects of landscape plant species and concentration of sewage sludge compost on plant growth, nutrient uptake, and heavy metal removal», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, n.º 35, pp. 35184-35199, dic. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-3416-x.
- [205] J. A. Arnot y F. A. Gobas, «A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms», *Environ. Rev.*, vol. 14, n.º 4, pp. 257-297, dic. 2006, doi: 10.1139/a06-005.
- [206] V. Guzmán-Castro, R. Razo-Zárate, G. M. Vázquez-Cuevas, y M. Hernández-Juárez, «Factores que condicionan la empleabilidad de las plantas en fitorremediación», *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 10, n.º 19, Art. n.º 19, jul. 2022, doi: 10.29057/icbi.v10i19.9193.
- [207] A. E. Delgadillo-López, C. A. González-Ramírez, F. Prieto-García, J. R. Villagómez-Ibarra, y O. Acevedo-Sandoval, «Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación», *Trop. Subtrop. Agroecosystems*, vol. 14, n.º 2, pp. 597-612, ago. 2011.
- [208] B. B. Buchanan, W. Gruissem, y R. L. Jones, Eds., *Biochemistry & molecular biology of plants*. Rockville, Md., American Society of Plant Physiologists, 2000.
- [209] A. Zwolak, M. Sarzyńska, E. Szpyrka, y K. Stawarczyk, «Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review», *Water Air Soil Pollut*, vol. 230, n.º 7, p. 164, jul. 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4221-y.

- [210] V. Sheoran, A. S. Sheoran, y P. Poonia, «Factors Affecting Phytoextraction: A Review», *Pedosphere*, vol. 26, n.º 2, pp. 148-166, abr. 2016, doi: 10.1016/S1002-0160(15)60032-7.
- [211] N. Sarwar *et al.*, «Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives», *Chemosphere*, vol. 171, pp. 710-721, mar. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.116.
- [212] Z. Ghori *et al.*, «Chapter 15 - Phytoextraction: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Soil», en *Plant Metal Interaction*, P. Ahmad, Ed., Elsevier, 2016, pp. 385-409. doi: 10.1016/B978-0-12-803158-2.00015-1.
- [213] M. Teodoro, M. Hejzman, M. Vítková, S. Wu, y M. Komárek, «Seasonal fluctuations of Zn, Pb, As and Cd contents in the biomass of selected grass species growing on contaminated soils: Implications for in situ phytostabilization», *Sci. Total Environ.*, vol. 703, p. 134710, feb. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134710.
- [214] R. Wetle, B. Bensko-Tarsitano, K. Johnson, K. G. Sweat, y T. Cahill, «Uptake of uranium into desert plants in an abandoned uranium mine and its implications for phytostabilization strategies», *J Environ Radioact*, vol. 220-221, p. 106293, sep. 2020, doi: 10.1016/j.jenvrad.2020.106293.
- [215] D. Ma *et al.*, «*Atriplex canescens*, a valuable plant in soil rehabilitation and forage production. A review», *Sci. Total Environ.*, vol. 804, p. 150287, ene. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150287.
- [216] R. L. Chaney *et al.*, «Improving Metal Hyperaccumulator Wild Plants to Develop Commercial Phytoextraction Systems: Approaches and Progress», en *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, 1st Edition. CRC Press, 2000, p. 30.
- [217] A. García-Sánchez, A. Murciego, E. Álvarez-Ayuso, I. S. Regina, y M. A. Rodríguez-González, «Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain)», *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n.º 2, pp. 1319-1324, sep. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.009.
- [218] I. Garrido, A. Ortega, M. Hernández, L. Fernández-Pozo, J. Cabezas, y F. Espinosa, «Effect of antimony in soils of an Sb mine on the photosynthetic pigments and

- antioxidant system of *Dittrichia viscosa* leaves», *Environ Geochem Health*, vol. 43, n.º 4, pp. 1367-1383, abr. 2021, doi: 10.1007/s10653-020-00616-0.
- [219] Y. A. Bustos Contreras, «Uso de plantas hiperacumuladoras en minería conceptos y aplicaciones», Trabajo de grado - Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2021. Accedido: 28 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/79356>
- [220] R. G. Schmidt, C. M. Ager, y J. Gil Montes, «A Study of Roman mining and metallurgy and their environmental consequences at Plasenzuela, Extremadura, Spain», en *Metals in antiquity*, Suzanne M.M. Young, A. Mark Pollard, Paul Budd, y Robert A. Lxer, Eds., Oxford, England: British Archaeological Reports, 1999, pp. 234-242. doi: 10.30861/9781841710082.
- [221] P. Muñoz Barco y E. Martínez Flores, *Patrimonio Geológico de Extremadura: Geodiversidad y Lugares de Interés Geológico*. Mérida, Extremadura: Junta de Extremadura Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, 2005. [En línea]. Disponible en: http://extremambiente.juntaex.es/files/biblioteca_digital/patrimonio_2010/Patrimonio.pdf
- [222] M. Julivert, J. M. Fontboté, A. Ribeiro, y L. E. Conde, «Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E. 1:1.000.000.», *Instituto Geológico y Minero de España (IGME)*, 1972. http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/tematicos/jpgs/Editado_Tectonico1000.jpg (accedido 20 de junio de 2023).
- [223] J. J. Tejado Ramos, «Geología de Extremadura y caracterización de sus granitos», *Especial Extremadura*, vol. 97, pp. 59-62, nov. 2005.
- [224] C. Quesada, «Evolución geodinámica de la Zona de Ossa-Morena durante el ciclo Cadomiense.», en *Estudos sobre a geologia da Zona de Ossa Morena (Maçizo Ibérico)*, A. Araujo y M. F. Pereira, Eds., Universidade de Évora, Portugal, 1997, pp. 205-230.

- [225] B. Ábalos *et al.*, «Variscan and Pre-Variscan Tectonics», en *The Geology of Spain*, W. Gibbons y T. Moreno, Eds., London: Geological Society of London, 2002, pp. 155-183. doi: 10.1144/GOSPP.9.
- [226] A. García-Cortés, *Contextos geológicos españoles*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 2008.
- [227] L. Eguíluz Alarcón, L. M. Martínez Torres, F. Sarrionandia-Ibarra Eguidazu, y A. Apraiz Atucha, *Evolución geodinámica del Macizo Ibérico meridional (Zona de Ossa-Morena y Zona Centro Ibérica)*. XXV Reunión de la Comisión de Tectónica de la SGE (Sociedad Geológica de España). País Vasco, España: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua, 2013. doi: 10/15270.
- [228] «Mapa de zonas geológicas de la Meseta, Paisajes Naturales de Extremadura», IES Dr. Fernández Santana, 2023. https://iesdrfdezsantana.educarex.es/web/departamentos/ccss/paisajes/paisajextre/ventana_relieve/zonas_geol.htm (accedido 27 de junio de 2023).
- [229] A. García Cortés, E. Boixereu i Vila, P. Florido Laraña, F. J. González Sanz, y P. Gumiel Martínez, *Mapa metalogenético de Extremadura a escala 1:250.000*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 2007. Accedido: 20 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.igme.es/Publicaciones/Consulta/Libro/24650>
- [230] J. L. Hernando Fernández, «La minería del plomo en la región metalogenética comprendida entre las cuencas carboníferas de “Peñarroya-Belmez” (Córdoba) y “Fuente del Arco-Guadalcanal” (Badajoz-Sevilla)», *De re metallica (Madrid)*: revista de la Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero, n.º 10-11, pp. 29-37, 2008.
- [231] E. Boixereu i Vila, P. Florido Laraña, P. Gumiel Martínez, F. Tornos, y J. Locutura, *Mapa metalogenético de la provincia de Badajoz escala 1:200.000*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España, 2006. Accedido: 10 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/P-Gumiel/publication/233801888_Mapas_Metalogeneticos_de_la_provincia_de_Badajoz

- joz_escala_1200000/links/56f7ba4c08ae38d710a24cec/Mapa-Metalogenetico-de-la-provincia-de-Badajoz-escala-1-200000.pdf
- [232] Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, *Decreto 113/2002, de 10 de septiembre, por el que se declara Parque Periurbano de Conservación y Ocio a la finca La Sierra en el término municipal de Azuaga*. 2002, pp. 11508-11509. Accedido: 8 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/eli/es-ex/d/2002/09/10/113/dof/spa/pdf>
- [233] Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio, *Decreto 16/2017, de 14 de febrero, por el que se declara el Parque Periurbano de Conservación y Ocio «Las Quinientas», en el término municipal de Berlanga.*, vol. 2017040020. 2017, pp. 4299-4301. Accedido: 8 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/eli/es-ex/d/2017/02/14/16/dof/spa/pdf>
- [234] Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, *Decreto 136/2004, de 2 de septiembre, por el que se declara Corredor Ecológico y de Biodiversidad el Río Bembézar*. 2004, pp. 11243-11244. Accedido: 8 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/eli/es-ex/d/2004/09/02/136/dof/spa/pdf>
- [235] Consejería de Agricultura, Desarrollo Rural, Medio Ambiente y Energía, *Decreto 110/2015, de 19 de mayo, por el que se regula la red ecológica europea Natura 2000 en Extremadura*, vol. 2015040122. 2015, pp. 19598-21816. Accedido: 8 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2015/1050o/15040122.pdf>
- [236] M. Cherlet *et al.*, *World atlas of desertification: rethinking land degradation and sustainable land management*, Third Edition. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018. Accedido: 23 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/06292>
- [237] *Soil atlas of Europe*. Luxembourg: European Communities, 2005.
- [238] J. F. Santos, A. Guinea, B. Abalos, y J. I. Gil, «Composición isotópica del Pb en galenas de la región de la Falla de Azuaga. Aportaciones al modelo plumbotectónico de la Zona de Ossa-Morena», *Geogaceta*, vol. 43, pp. 7-10, 2007.

- [239] Á. Muñoz Álvarez, «Rocas de Azuaga», *Cáceres al natural*, 2016. <http://caceresnatural.blogspot.com/2016/06/rocas-de-azuaga.html> (accedido 20 de junio de 2023).
- [240] Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio, *Decreto 78/2018, de 5 de junio, por el que se modifica el Decreto 37/2001, de 6 de marzo, por el que se regula el Catálogo Regional de Especies Amenazadas de Extremadura.*, vol. 2018040091. 2018, pp. 22072-22100. Accedido: 9 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2018/1120o/18040091.pdf>
- [241] D. S. Manta, M. Angelone, A. Bellanca, R. Neri, y M. Sprovieri, «Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy», *Sci. Total Environ.*, vol. 300, n.º 1, pp. 229-243, dic. 2002, doi: 10.1016/S0048-9697(02)00273-5.
- [242] A. Vaněk *et al.*, «Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: A model rhizospheric experiment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, pp. 148-156, feb. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.018.
- [243] A. Vaněk *et al.*, «Isotopic Tracing of Thallium Contamination in Soils Affected by Emissions from Coal-Fired Power Plants», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n.º 18, pp. 9864-9871, sep. 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b01751.

CAPÍTULO I

Threats of metal mining on ecosystem services.

Conservation proposals

Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals

María González-Morales, Luis Fernández-Pozo *, M^a Ángeles Rodríguez-González

* Corresponding author

Grupo de investigación Análisis de Recursos Ambientales (ARAM), Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, Badajoz, España

Environmental Research, 2022, 214(4), 114036.



<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036>




Environmental Research
Volume 214, Part 4, November 2022, 114036




Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals


María González-Morales, Luis Fernández-Pozo  , M^a Ángeles Rodríguez-González


Show more 

+ Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036> 

[Get rights and content](#) 

Under a Creative Commons [license](#) 

 [open access](#)

JOURNAL ARTICLE OPEN ACCESS

Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals

González-Morales M, Fernández-Pozo L, Rodríguez-González M

Environmental Research (2022) 214

DOI: [10.1016/j.envres.2022.114036](https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036)

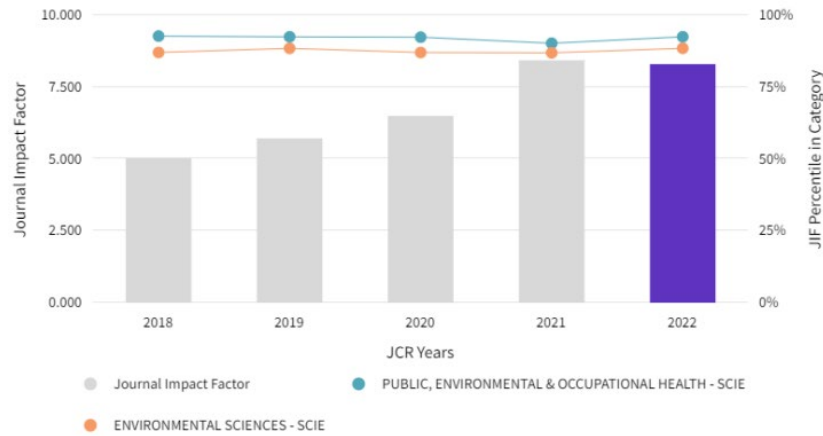
1
Citations

19
Readers

Factor de impacto JCR (2022): 8.3

8.3

2022 Journal Impact Factor



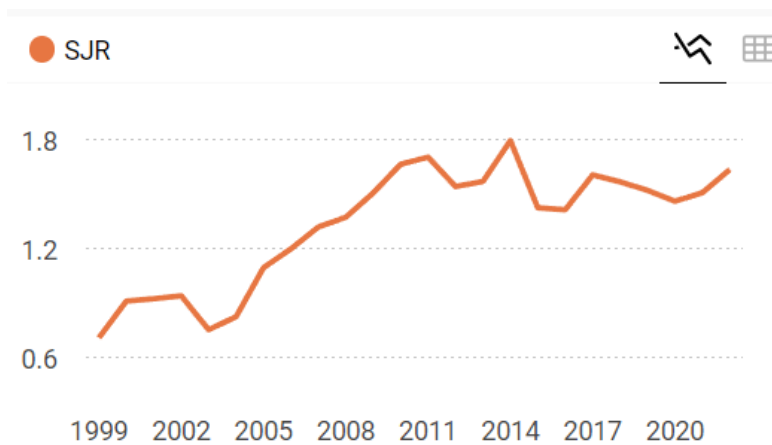
CATEGORY

ENVIRONMENTAL SCIENCES

32/274

JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE
2022	32/274	Q1	88.5

Factor de impacto SJR (2022): 1.64



Title	Type	↓ SJR	H index	Total Docs. (2022)	Total Docs. (3years)	Total Refs. (2022)	Total Cites (3years)	Citable Docs. (3years)	Cites / Doc. (2years)	Ref. / Doc. (2022)
33 Environmental Research	journal	1.635 Q1	164	2385	3384	165874	30031	3321	8.88	69.55

Resumen

Se ha estudiado en un área protegida con intensa actividad cinegética, las consecuencias del abandono de instalaciones y relaves de una mina metálica. El área de estudio tiene la particularidad de presentar una pendiente elevada y contener un embalse de agua destinado a riego y consumo humano. Se analizaron muestras de suelo, lodos, vegetación y agua, en las que más de la mitad de los elementos estudiados superaron los niveles genéricos de referencia (NGR) establecidos para la salud del ecosistema. La concentración de Tl en los suelos oscila entre 300 y 700 mg/kg, debido a la continua contaminación difusa, producida tanto por la alteración de la esfalerita como por los productos de combustión de una central térmica de carbón cercana al área de estudio. Las concentraciones en el suelo de Pb (250–1500 mg/kg) y Zn (350–700 mg/kg), procedentes de las escombreras indican una contaminación extrema en las áreas adyacentes a ellas y en el embalse. La contaminación afecta la calidad del agua del arroyo que discurre por el área de estudio, habiéndose detectado en el agua del embalse 64 µg/L de Tl y 9.1 µg/L de Zn.

Para asegurar la protección de la salud humana y del ecosistema, se propone: (i) estabilización de suelos para el control de la erosión y reducción de la contaminación difusa, (ii) monitoreo de suelos para uso agrícola y calidad del agua, y (iii) estudio del impacto de la contaminación sobre la vida silvestre, tanto de especies cinegéticas como no cinegéticas. Dada su capacidad de acumular metales pesados se propone utilizar *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas* y *Retama sphaerocarpa* como especies fitorremediadoras.

La novedad de esta investigación radica en dos consideraciones. Primero, una propuesta para el análisis de los compartimentos ambientales como una red interconectada e interdependiente en términos de impactos y sus repercusiones en los SE. En segundo lugar, la aplicación del modelo DPSIR, que asume que las actividades antropogénicas tienen un impacto sobre el medio ambiente.



Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals

María González-Morales, Luis Fernández-Pozo^{*}, M^a Ángeles Rodríguez-González

Environmental Resources Analysis (ARAM) Research Group, University of Extremadura, Avda. de Elvas s/n, Badajoz, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Ecosystem services
Protected natural area
Metal(loid)s
Sphalerite mine

ABSTRACT

We have studied, in a protected area with intense hunting activity, the consequences of the abandonment of facilities and tailings of a metal mine. The area studied has the peculiarity of having a steep slope and containing a water reservoir for irrigation and human consumption.

Soil, sludge, vegetation, and water samples were analyzed, in which many metal(loid)s exceeded the generic reference levels (NGR) established for the health of the ecosystem.

The concentration of Tl in the soils ranged between 300 and 700 mg kg⁻¹, because of continuous diffuse pollution, produced both by the alteration of sphalerite and the combustion products of a coal-fired power plant near the study area. Soil concentrations of Pb (250–1500 mg kg⁻¹) and Zn (350–700 mg kg⁻¹) from the tailings indicate extreme contamination in the areas adjacent to them and in the reservoir.

The contamination affects the water quality of the stream running through the study area, with 64 µg L⁻¹ of Tl and 9.1 µg L⁻¹ of Zn having been detected in the reservoir water.

To ensure protection of human and ecosystem health, the following is proposed: (i) soil stabilization for erosion control and reduction of diffuse pollution, (ii) monitoring of soils for agricultural use and water quality, and (iii) study the impact of contamination on wildlife, both hunting and non-game species. Given their capacity to accumulate heavy metals it is proposed to use *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas* and *Retama sphaerocarpa* as phytoremedial species.

The novelty of this research lies in two considerations. First, a proposal for the analysis of environmental compartments as an interconnected and interdependent network in terms of impacts and their repercussions on the ES. Secondly, the application of the model DPSIR, which assumes that anthropogenic activities have an impact on the environment.

1. Introduction

In the last decade, many studies have highlighted the role of soil as an indispensable element for life on the planet, due to its great importance in the provision of ecosystem services (ES) (Adhikari and Hartemink, 2016) and emphasize the importance of soil conservation for the maintenance of ES (Durand et al., 2021), since biodiversity and human development depend on them.

Terms such as soil quality, soil security, and even soil health have been coined. Soil quality (Vincent et al., 2018) is defined as “the ability of a soil to (i) function within natural or managed ecosystem boundaries, (ii) sustain plant and animal productivity, (iii) maintain or improve water and air quality, and (iv) support plant and animal health”. Soil security (McBratney et al., 2014) as “the maintenance and enhancement of the soil resource to produce food, fibre and freshwater, contribute to energy and climate sustainability, and maintain biodiversity and overall

ecosystem protection” and more recently, soil health (ITPS, 2020) as “the capacity of soil to maintain the productivity, diversity and environmental services of terrestrial ecosystems”.

The work of Daily et al. (1997), a leading work on ES, describes the main connections between ecosystems and human well-being and defines them as a wide range of conditions and processes through which ecosystems, and the species that are part of them, help sustain and satisfy human life, maintain biodiversity and the production of goods. The scarcity or abundance of goods and ES in a region is determined by the biotope, the biocenosis and the driving forces to which the ecosystem is subject.

Final ES are the contributions that living systems make to human well-being. These services are final in the sense that they are the products of ecosystems (whether natural, semi-natural or highly modified) that most directly affect human well-being. A fundamental characteristic of final services is that they maintain a connection to the underlying

^{*} Corresponding author.

E-mail address: lufерpo@unex.es (L. Fernández-Pozo).

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036>

Received 13 May 2022; Received in revised form 28 July 2022; Accepted 2 August 2022

Available online 20 August 2022

0013-9351/© 2022 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

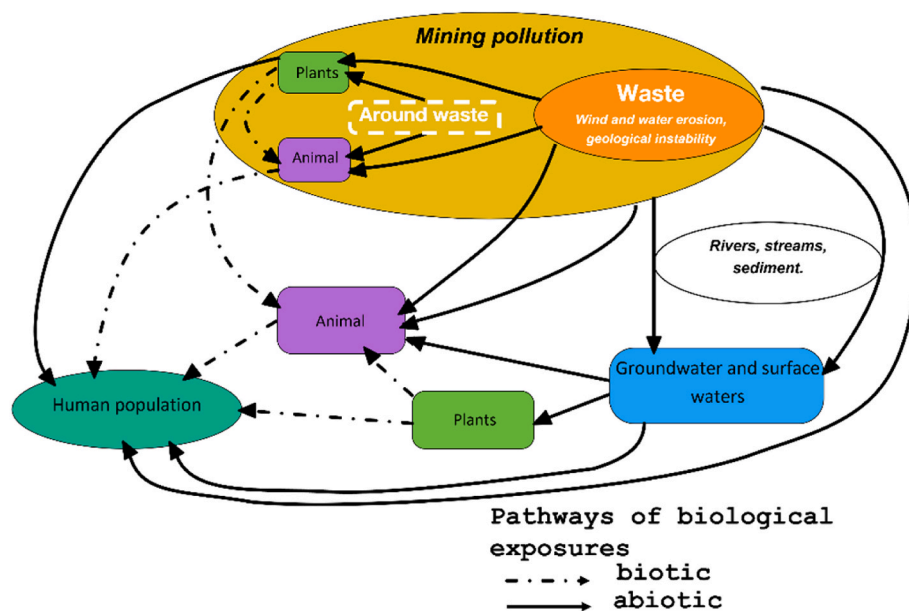


Fig. 1. Incorporation of waste from mining pollution into the food web.

ecosystem functions, processes and structures that generate them. Services result in products, goods and benefits and are ultimately of value to people. An ES may or may not be considered final and, in this case, could be best described by an ecosystem condition assessment (Haines-Young and Potschin-Young, 2018). Although ESs are primarily those products that arise from living structures and processes, the boundary between biotic and abiotic services is difficult to define as natural capital includes all natural resources on which human society draws (Ten Brink, 2015).

Scientific literature on the classification of ES is abundant (Daily et al., 1997; MEA, 2005; Landers, 2015; Haines-Young and Potschin-Young, 2018). In summary, ES are classified into three broad groups, all of which are vital to human health and well-being: (i) provisioning, (ii) regulating and (iii) cultural, although the first group can include supporting and provisioning (MEA, 2005). The most widespread classification systems are Landers (2015), whose main objective is to promote the analysis of the impacts of environmental and natural resource management policies on human well-being; MEA, which aims to establish the scientific basis for actions needed to improve the contribution of ecosystems to human well-being without undermining their long-term productivity and Haines-Young and Potschin-Young (2018), one of its objectives being to be consistent with accepted typologies of ecosystem goods and services currently used in the international literature, and to be compatible with the design of Integrated Environmental and Economic Accounting methods.

However, approximately one third of the world's soils (FAO and ITPS, 2015) are degraded or severely degraded because of pollution, erosion, salinization, compaction and/or acidification processes. In Europe alone, more than 3 million potentially contaminated sites have been identified (Panagos et al., 2013; Paya and Rodríguez, 2018), and this not only has a direct impact on the ES provided by soil (Ding et al., 2018), but also on the economy (Costanza et al., 2014), policies (De Groot et al., 2012) and human health (Weyens et al., 2009).

Heavy metals are the main group of inorganic pollutants due to their high toxicity; they are non-biodegradable and cumulative. Some are essential for life at low concentrations, while high levels of all of them can cause serious alterations in the physiology of organisms (Pourret, 2018). The release of heavy metals into the environment is due to natural or anthropogenic causes, and in these cases is frequent in mining, industrial or even urban environments (Li, 2006). Heavy metal mining is the cause of contamination of surrounding soils (Wu et al., 2018), river basins (Marrugo-Negrete et al., 2017); sludges (Gabrielyan et al., 2018)

and water (Zhou et al., 2020). Coming from waste dumps and tailings deposits, heavy metals can be transported by water and/or wind erosion giving rise to contamination of aquatic (El Azhari et al., 2017) and terrestrial ecosystems (Oropesa et al., 2019) causing health problems in fauna, flora, and humans directly or indirectly through ESs (Londoño-Franco et al., 2016). Soils contaminated with heavy metals suffer a loss of their quality, safety, and health and, therefore, the ability to provide ES (Ding et al., 2018). One of the main ES of soil is the capacity to provide quality water as well as food supply; soils are accumulators and emitters of heavy metals and these can be incorporated into food webs, ultimately reaching humans (Ngole-Jeme and Fantke, 2017) (Fig. 1).

Since the state of the environment is a determinant of human health (Yee et al., 2012), changes in the environment lead to impacts that result in the decline or loss of ES and health. In humans, heavy metal toxicity is associated with a multitude of physiological conditions and dysfunctions (Table S1 in the Supplementary Materials).

While ingestion or exposure to heavy metals is not among the top 10 causes of death (WHO, 2021), environmental conditions do cause high mortality (Risk Factors Collaborators, 2016), and among them is exposure to heavy metals.

The abandonment of industrial facilities, without proper waste management, alters the supply of ES because of the local and diffuse pollution generated, and its effects can be amplified by the characteristics of the territory. If, in addition, in their area of influence there are areas protected by their landscape and/or biotic elements, it is essential to develop tools that allow proper waste management, in favour of the maintenance and/or improvement of ES, as well as to integrate social and ecological perspectives within environmental and public health policy (Reis et al., 2015).

We have studied (i) the impact on soils and ES after the cessation of mining activities in a subway mine of lead sulfides (galena) and zinc (sphalerite) consisting of the extraction and beneficiation of minerals and (ii) the risks caused by these metal(loid)s on human and ecosystem health, as these wastes are the focus of contamination in abandoned mining areas (Lee et al., 2005). The metal(loid)s present are the main pollutants in the environment, depending on their chemical speciation, geomorphology and soil characteristics (Montes-Avila et al., 2019). This is an area where, after a high extraction intensity, facilities and waste were abandoned without any environmental protection measures. The territory studied includes two hydrographic basins in which there are

Table 1
Environmental protection figures according to DOE, 1998.

Type	Description
Periurban Conservation and Leisure Park	Areas relatively close to population centres in which nature conservation and its use for socio-recreational activities are combined with singular environmental or natural values of local interest. They must be equipped with the appropriate infrastructures to allow intensive use by the target population, without endangering their maintenance.
Ecological and Biodiversity Corridor	Landscape elements whose layout and general degree of conservation are of primary importance for wild fauna and flora, as they allow the spatial continuity of enclaves of singular relevance, regardless of whether such enclaves have been declared protected.
Special Areas of Conservation	Areas declared in application of Article 1.1 of Council Directive 92/43/EEC of May 21, 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora (OJEC, 1992).

areas protected under different environmental protection figures (DOE, 1998, Table 1): two Periurban Parks for Conservation and Leisure, an Ecological and Biodiversity Corridor and two Special Conservation Areas. The area chosen for our study is in one of the Periurban Conservation and Leisure Parks, where there is intense hunting activity, and where there is a reservoir used to supply water for human consumption and irrigation.

The main objective of this work is (i) to establish the impact of metal (loid)s pollution after the abandonment of metal mining on soil ES and (ii) to elaborate a proposal for action for the assessment and management of natural areas affected by potentially polluting activities. The novelty of this research lies in two considerations (i) proposal of the analysis of environmental compartments as an interconnected and interdependent network in terms of impacts and their repercussions on the ES and (ii) application of the model adopted by the European Environment Agency (EEA, 1998): Driving Force - Pressure - State - Impact - Response (DPSIR), defined as a casual framework to describe society/environment interactions and environmental decision making. This model assumes that anthropogenic activities have an impact on the environment and that they constrain or control the activities that take place.

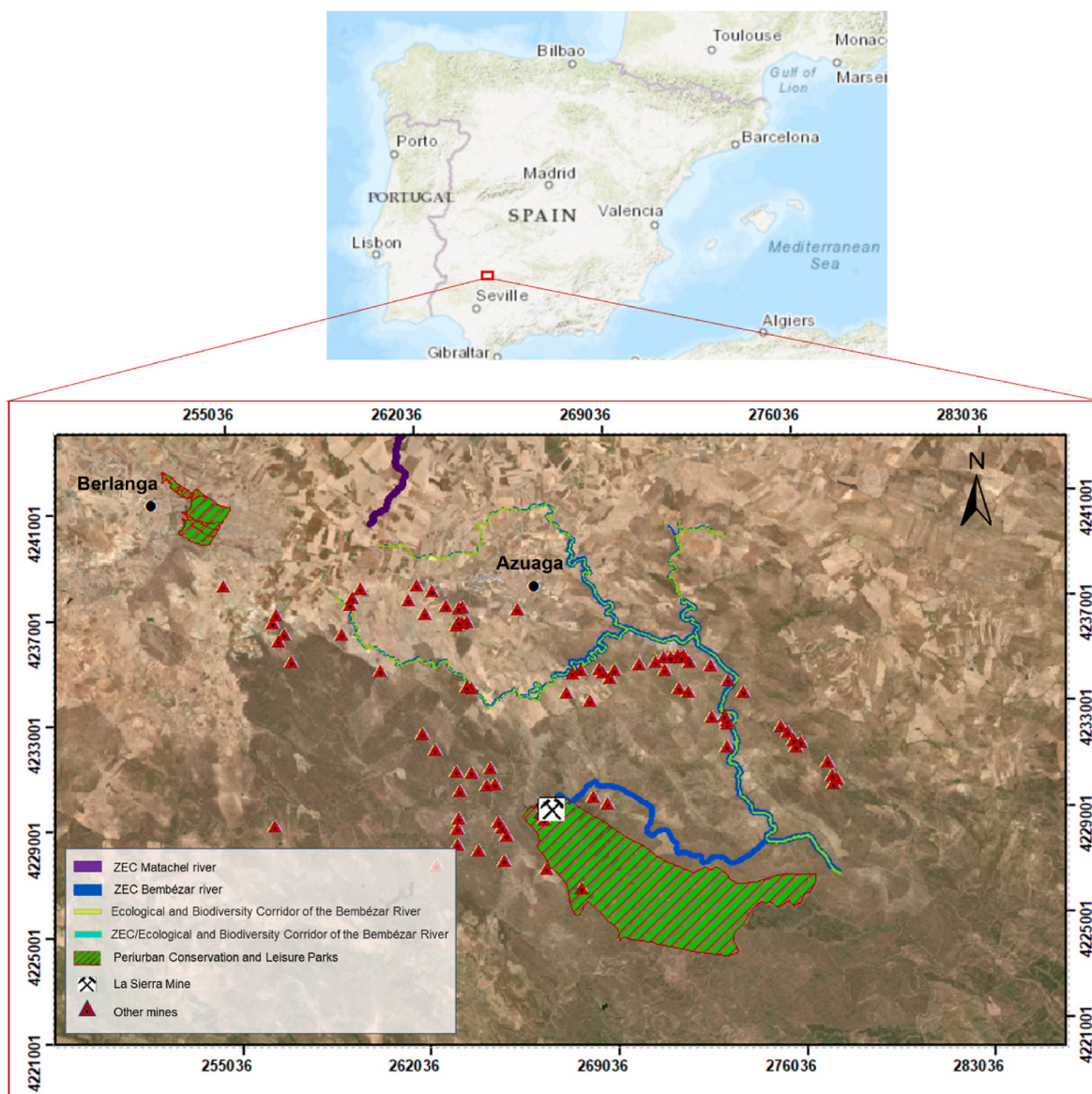


Fig. 2. Azuaga-Berlanga mining complex.

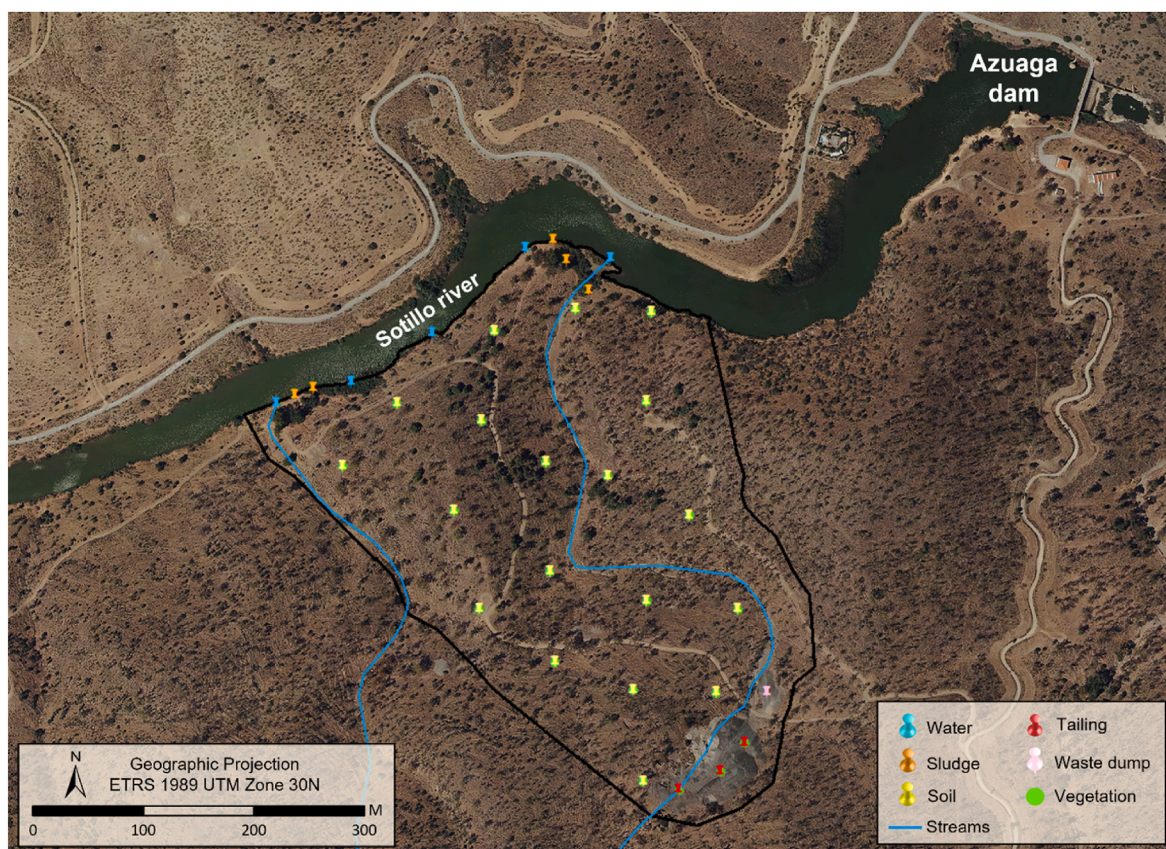


Fig. 3. Sampling in the study area.

2. Materials and methods

2.1. Description of the study area

The Azuaga-Berlanga mining complex, with more than 200 prospecting or extraction points, is in the SW of the Iberian Peninsula, occupying an area of approximately 274,000 ha and has been abandoned for about 100 years (Hernando, 2008). It is a deposit made up of sandy phyllites with quartzite and grauwacca intercalations. It presents a phyllonian mineralization associated with the Lower-Middle Cambrian, whose paragenesis consists of sphalerite (ZnS), galena (PbS), pyrite (FeS₂) and chalcopyrite (CuFeS₂), as well as trace elements of potential toxicity (Co or Tl) and quartz (SiO₂) and calcite (CaCO₃) gangue (Santos et al., 2007).

The surrounding area is home to a population of approximately 11,000 inhabitants (INE, 2021), resulting in a territory with a low population density of 4 in hab km⁻², whose natural resources (EEA, 2018) are centred on agriculture, livestock and hunting.

Two hydrographic basins are in this territory, the Bembézar river basin to the south and the Machel river basin to the north. Approximately one third of the area is home to five protected areas: the La Sierra (DOE, 2002) and Las Quinientas (DOE, 2017) Periurban Conservation and Leisure Parks, the Ecological and Biodiversity Corridor of the Bembézar River (DOE, 2004) and the Special Areas of Conservation Río Machel and Río Bembézar (DOE, 2015a). Fig. 2.

The region has a Mediterranean climate with Atlantic influence, low rainfall (average of 514 mm yr⁻¹), and strong thermal oscillation between winter and summer (8 and 26 °C, respectively). Winters are short, but with intense frosts. Spring and autumn temperatures are mild. Annual evapotranspiration is 884 mm, so the area has a dry-sub-humid aridity index (Cherlet et al., 2018). The dominant soils are eutrophic Regosols accompanied by calcareous Cambisols and calcareous and

chromic Luvisols (EC, 2005), with low organic matter content and light texture.

The La Sierra Periurban Conservation and Recreation Park covers an area of 2684 ha, with a predominance of slate. Relief is steep to rugged (FAO, 2009). The predominant vegetation is hardwood forest, accompanied by small patches of conifers, scrub and grassland (EEA, 2018). The main soils developed are eutrophic Regosols. It is the habitat of fauna included in the Regional Catalogue of Threatened Species (DOE, 2001): birds such as *Aquila aldaberti*, *A. chrysaetos*, *Aegypius monachus*, or mammals, *Felis silvestris*. There is intense hunting activity in the park, which provides important economic benefits to the region, estimated at around 1% of the GDP (Fedexcaza, 2018).

The study area, inside La Sierra Park, occupies an area of 20 ha, in which tailings deposits, waste dumps and buildings of abandoned mining facilities are located. Two seasonal streams run through the area, which flow into the Sotillo River, directly into the Azuaga reservoir (Fig. 2). This reservoir, built in 1974, has a capacity of 1 hm³, with an average annual inflow of 48 hm³ (IAGUA, 2021). For more than 20 years it supplied drinking water to the surrounding populations, nowadays it is used for sport fishing, especially for *Luciobarbus sclateri* and *Cyprinus carpio* (Junta de Extremadura, 2021).

2.2. Sampling

Samples of dump, soils (19), tailings (3), sludge (5), vegetation (58) and water (5) were collected in the study area (Fig. 3). For soil sample collection, a 1 × 1 cm grid was superimposed on a 1:10,000 scale map of the study area (MINAM, 2014), while tailings and sludge were collected randomly, as it is a homogeneous surface and less than 5 ha (Valencia and Hernández, 2002). Soil, tailing, and sludge samples were taken by auger in the top 30 cm. Vegetation was sampled in a 5 m radius around each soil sample, three habits were differentiated: tree, shrub and

herbaceous, and the most dominant species of each habit were collected. Water samples were taken along the shore of the existing reservoir in the study area.

2.3. Mineralogical characterization of dump (rocks)

The mineralogical composition of the rocks was determined by X-ray diffraction (XRD) using the disoriented crystalline powder method. The diffractograms were recorded on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer. Copper $K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) was used, scanning in the angular region between 5° and 70° of 2θ .

2.4. Physic-chemical characterization of soils, tailings, and sludges

Bulk density was determined in the field following the methodology proposed by McKenzie et al. (2004). The samples were transferred to the laboratory and after air-drying for 48 h and subsequent sieving at 2 mm, pH (Thomas, 1996) and electrical conductivity (EC) (Rhoades, 1996) were measured with a Hach sensION™+ pH3 Lab Meter and a Hanna model HI99301 EC meter, respectively. Organic carbon was determined by dry combustion with oxygen in a TruSpec Micro (LECO) macro-sample elemental analysis equipment. The CEC was determined by saturating with NH_4^+ ; washing the soil free of excess saturated salt; displacing the NH_4^+ adsorbed; and measuring the amount of the NH_4^+ (Soil Survey Staff, 2014). Texture was determined by the Boyoucos method (Gee and Or, 2002). Hydraulic conductivity in the dump and tailings was also calculated with a permeameter using Darcy's law (Kasenow, 2002), as well as the heavy metal content in the leachate. The total content of heavy metals present in the different study areas was determined by ICP-MS using an Agilent Tech 7900 model. For this, the samples were subjected to an acid digestion process (HNO_3 and HCl) using a soil:extractant ratio of 1:10 (Andrade Korn et al., 2008). In the samples of soil, sludge and tailings, the content of heavy metals in soluble form was determined, following the UNE-EN 12457-4 Standard (UNE, 2018).

2.5. Data analysis

A descriptive statistical study was performed using SPSS Statistics v.23 software (IBM, 2015). A hierarchical clustering was performed using Ward's dendrogram (Ward, 1963) and a correlation factor analysis was performed to produce a principal component (PC) matrix, with Varimax rotation and Kaiser normalization.

To check whether there were significant differences, the Kruskal-Wallis non-parametric statistical test was performed to compare 3 or more groups, using SPSS Statistics v.23 software (IBM, 2015).

Data tabulation and basic calculations were performed with the Excel spreadsheet (Microsoft Corporation, 2020).

2.5.1. Geoaccumulation Index (I_{geo})

The degree of heavy metal contamination in the study area was determined by the Geoaccumulation index (1) (Muller, 1969):

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

where:

C_n : element concentration.

B_n : geochemical concentration of the element in the earth's crust (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Six levels of contamination are distinguished (Muller, 1969):

$I_{geo} \leq 0$ uncontaminated; $0 < I_{geo} \leq 1$ uncontaminated to moderately contaminated; $1 < I_{geo} \leq 2$ moderately to heavily contaminated; $2 < I_{geo} \leq 3$ moderately to heavily contaminated; $3 < I_{geo} \leq 4$ heavily contaminated; $4 < I_{geo} \leq 5$ heavily to extremely contaminated; $I_{geo} > 5$ extremely contaminated.

2.5.2. Contamination factor (C_f)

The level of contamination caused by possible impacts of anthropogenic activity on the concentration of heavy metals in sludges was determined by the Contamination Factor (C_f). The mathematical equation representing this index is (Håkanson, 1980) (2):

$$C_f = C_m / C_{p-i} \quad (2)$$

where:

C_m : average heavy metal content of at least five individual metal samples.

C_{p-i} : pre-industrial reference value for the substances (Turekian and Wedepohl, 1961).

The values obtained by this index are classified into 4 pollution levels (Zhang and Liu, 2002):

$C_f \leq 1$ low contamination (LC); $1 \leq C_f \leq 3$ moderate contamination (MC); $3 \leq C_f \leq 6$ high contamination (CC); $C_f > 6$ very high contamination (VHC).

2.5.3. Degree of contamination (C_{deg})

The magnitude of heavy metal contamination in sludges was calculated with Håkanson's index (1980) (3):

$$C_{deg} = \sum_{i=1}^n C_f \quad (3)$$

where:

n: number of heavy metals analyzed.

C_f : contamination factor.

The C_{deg} is classified into the following four categories: $C_{deg} < 8$ low grade; $8 < C_{deg} < 16$ moderate grade; $16 < C_{deg} < 32$ considerable grade; $C_{deg} > 32$ very high grade.

2.5.4. Pollution Load Index (PLI)

Another index used to determine the degree of contamination in soils was the Pollution Load Index using the equation established by Tomlinson et al. (1980) (4):

$$PLI = \sqrt[n]{C_{f_1} \times C_{f_2} \times \dots \times C_{f_n}} \quad (4)$$

where:

n: number of heavy metals analyzed.

C_f : contamination factor.

The Pollution Load Index is classified into two categories: $PLI \leq 1$ Not polluted (Class 0, UP) and $PLI > 1$ Polluted (Class 1, P).

2.5.5. Generic reference levels

The concentration thresholds above which pollutants cause damage to human or ecosystems health, are established in the Autonomous Community of Extremadura by the values given in the current legislation on soils (DOE, 2015b). These are called "Generic Reference Levels" (hereinafter NGRs, to use the Spanish acronym for the legislation). However, for some heavy metals, the NGR value is not covered by regional legislation, for which we have used the Canadian Guidelines for Environmental Quality (CCME, 2006).

2.5.6. Spatial distribution of pollution

The data obtained from the I_{geo} was used to calculate the spatial distribution of pollution. ArcGIS (ESRI, 2019) software was used to produce and model a semi-variogram of the data, followed by ordinary kriging (Goovaerts, 1997; Gallardo et al., 2000). The maps were produced using ArcMap v. 10.7.1 software (ESRI, 2019). To calculate the cumulative flux through ArcGIS (Schäuble et al., 2008), second coverage LIDAR data obtained from the National Centre for Geographic Information (CNIG). The maps were produced using ArcMap v. 10.7.1 software (ESRI, 2019). For the rest of the maps, 2nd coverage LIDAR data (CNIG, 2021) were used.

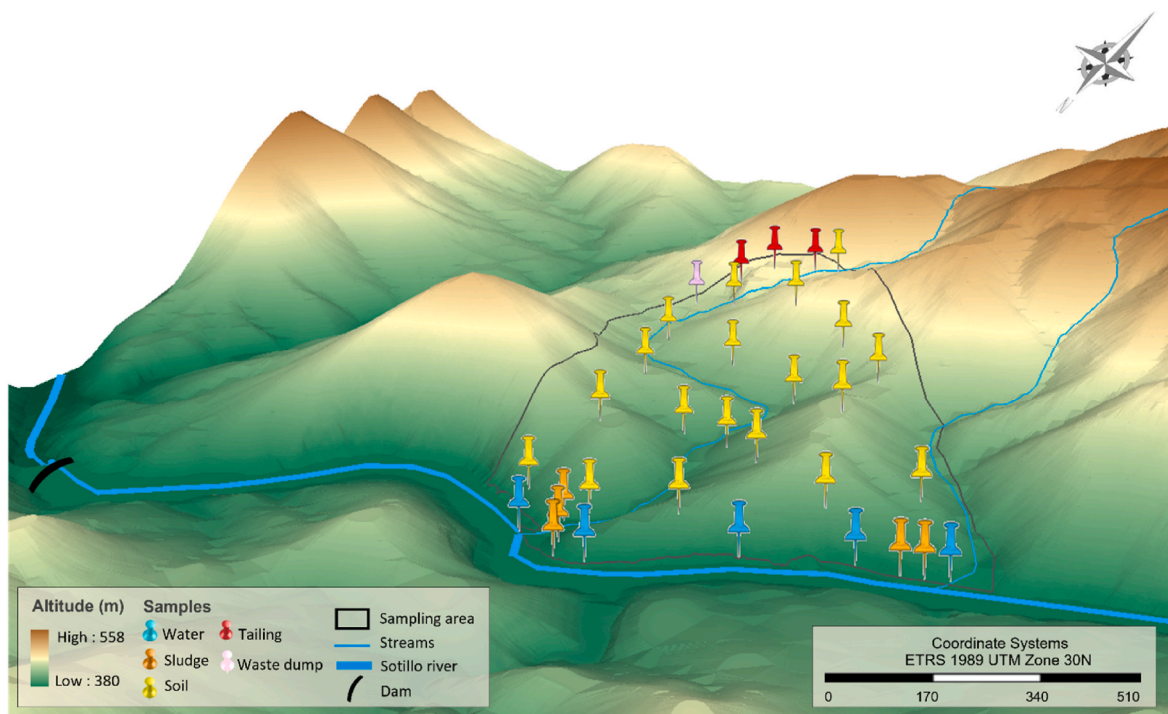


Fig. 4. Digital terrain model of the study area.

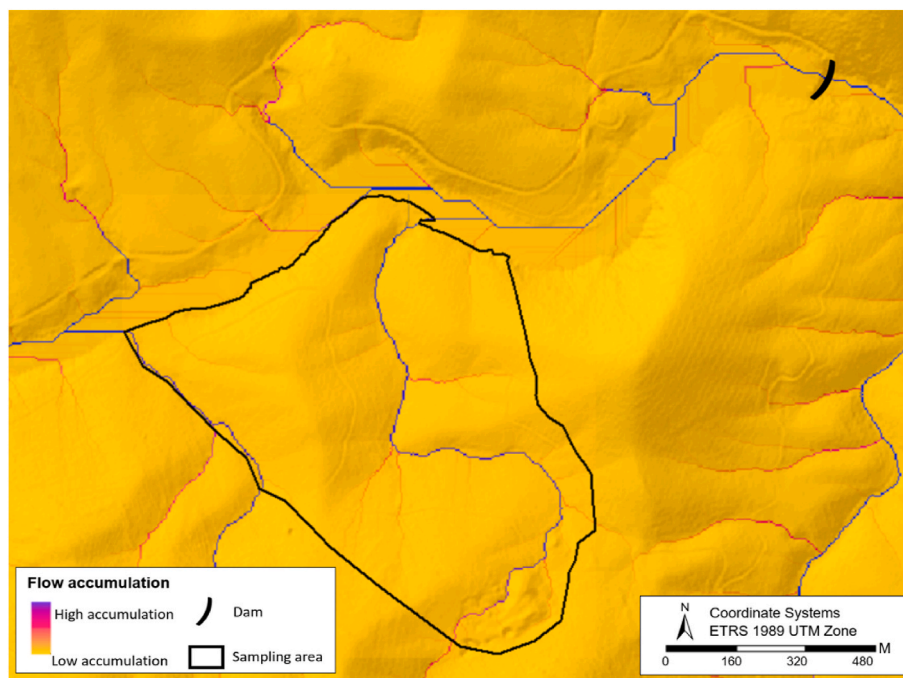


Fig. 5. Accumulation of flows in the study area.

3. Results and discussion

The sources of contamination in our study area are tailings and dumps, abandoned after the cessation of activities. They currently occupy a volume, calculated with LIDAR data, of 0.8 Hm³ (Fig. 4). Both, dump, and tailings are in slopes of more than 30%, through which two seasonal streams flow, ending in the Azuaga reservoir.

Of metal(loid)s analyzed in soils samples (Tables S2 and S3 in the Supplementary Materials), As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn

exceed the basal levels present in the earth's crust (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). We selected Co, Cr, Ni, Pb, Se, Tl and Zn because their concentrations exceed the Generic Reference Levels (NGRs) established for ecosystem health (DOE, 2015a,b; CCME, 2006). The effects of these elements on human health are very severe (Table S1 in the Supplementary Material); however, the effects on ecosystems and ecosystem services have not been extensively studied.

Considering the geomorphological characteristics of the area, and the study of cumulative fluxes (Fig. 5), a hierarchical cluster analysis



Fig. 6. (a) Dendrogram made by Ward's method using the 19 soil samples as variables. (b) Distribution of the groups obtained in the dendrogram over the study area.

Table 2
Physico-chemical parameters.

	BD (Mg m ⁻³)	pH	EC (dS m ⁻¹)	SOC (g kg ⁻¹)	N (%)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	Texture	k (m s ⁻¹)
G1	1.35 ± 0.19	5.9 ± 0.2	0.82 ± 0.32	11.5 ± 4.6	0.09 ± 0.04	5.69 ± 1.92	Sandy loam	3.55 × 10 ⁻⁷
G2	1.24 ± 0.11	5.7 ± 0.5	0.98 ± 0.24	12.0 ± 5.0	0.12 ± 0.03	6.92 ± 1.28	Sandy loam	2.81 × 10 ⁻⁶
G3	1.16 ± 0.13	5.7 ± 0.5	1.32 ± 0.18	19.4 ± 10.7	0.14 ± 0.05	8.46 ± 3.81	Sandy loam	3.34 × 10 ⁻⁷
Tailings	–	7.3 ± 0.2	9.20 ± 1.07	0.5 ± 0.2	n.d.	1.24 ± 0.55	Sandy	3.26 × 10 ⁻⁷
Sludge	–	7.6 ± 0.5	2.27 ± 0.10	4.4 ± 1.5	n.d.	2.64 ± 0.42	Loam sandy	–

BD: Bulk density; EC: Electrical conductivity; CEC: Cation exchange capacity; S.O.C: Soil Organic Carbon; k: Hydraulic conductivity.
n.d.: Not detected.

Table 3
Total and soluble concentration of metal(loid)s in the studied samples.

Sample	Co		Ni		Cr		Se		Tl		Pb		Zn	
	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)	Total (mg kg ⁻¹)	Soluble (µg kg ⁻¹)
G1	27.9 ± 9.0	66.3 ± 17.9	95.4 ± 25.7	2.3 ± 0.6	4.3 ± 1.8	1.6 ± 0.4	314.9 ± 95.4	n.d.	254.6 ± 183.6	32.3 ± 34.1	367.4 ± 212.4	90.8 ± 150.5		
	40.3 ± 8.8	108.7 ± 32.6	177.8 ± 57.5	4.5 ± 2.3	6.7 ± 2.0	3.0 ± 1.2	743.5 ± 95.8	n.d.	240.1 ± 111.6	13.4 ± 29.6	542.7 ± 232.2	37.7 ± 34.4		
G2	32.8 ± 1.2	80.3 ± 11.9	122.9 ± 18.1	7.2 ± 4.2	5.7 ± 0.7	2.3 ± 0.8	436.0 ± 95.5	n.d.	1577.4 ± 91.2	1158.6 ± 333.2	715.6 ± 293.3	1103.2 ± 1239.7		
	60.2 ± 15.7	81.4 ± 20.2	105.4 ± 46.4	1.4 ± 0.7	25.3 ± 2.0	n.d.	102.9 ± 1.9	3.8 ± 1.6	28869.3 ± 14017.8	1557.4 ± 506.8	33933.1 ± 13110.2	16356.0 ± 11162.0		
Tailing	21.8 ± 6.3	57.5 ± 36.1	99.7 ± 74.5	–	3.2 ± 0.6	–	125.4 ± 8.3	–	283.0 ± 80.9	–	295.6 ± 91.2	–		
	n.d.	n.d.	n.d.	–	n.d.	–	64.0 ± 1.21	–	n.d.	–	15.9 ± 2.8	–		
Sludge														
Water ^a														

n.d.: Not detected.

^a µg L⁻¹.

was performed by Ward's method taking the 7 selected metal(loid)s as variables. According to Manta et al. (2002), different groups are formed when there are common characteristics between sampling points and contamination. Ward's analysis differentiated 3 groups of soils with similarity level 3 (Fig. 6a). When these groups were positioned over the study area, it was observed that group G3 was the closest to the source of contamination and G2 the furthest and closest to the reservoir (Fig. 6b).

Table 2 shows the physico-chemical characteristics of the soils (G1, G2 and G3), tailings and sludges (Also in the Supplementary Materials, Tables S3, S5, S6).

In general, soils are very slightly acidic, with low electrical conductivity (81.7–132.2 dS m⁻¹), low soil organic carbon content (11.5–19.4 g kg⁻¹), low ion exchange capacity and sandy loam texture. Hydraulic conductivity is slow. These characteristics mean that the retention capacity is low, favoring the loss of materials through runoff. Similar situations have been described by other authors in mining areas (El Azhari et al., 2017; Zdravković et al., 2020).

Table 3 shows the total and soluble metal(loid)s concentration in soils (G1, G2 and G3), tailings and sludges, as well as the concentration in water samples (to see more information in Supplementary Materials;

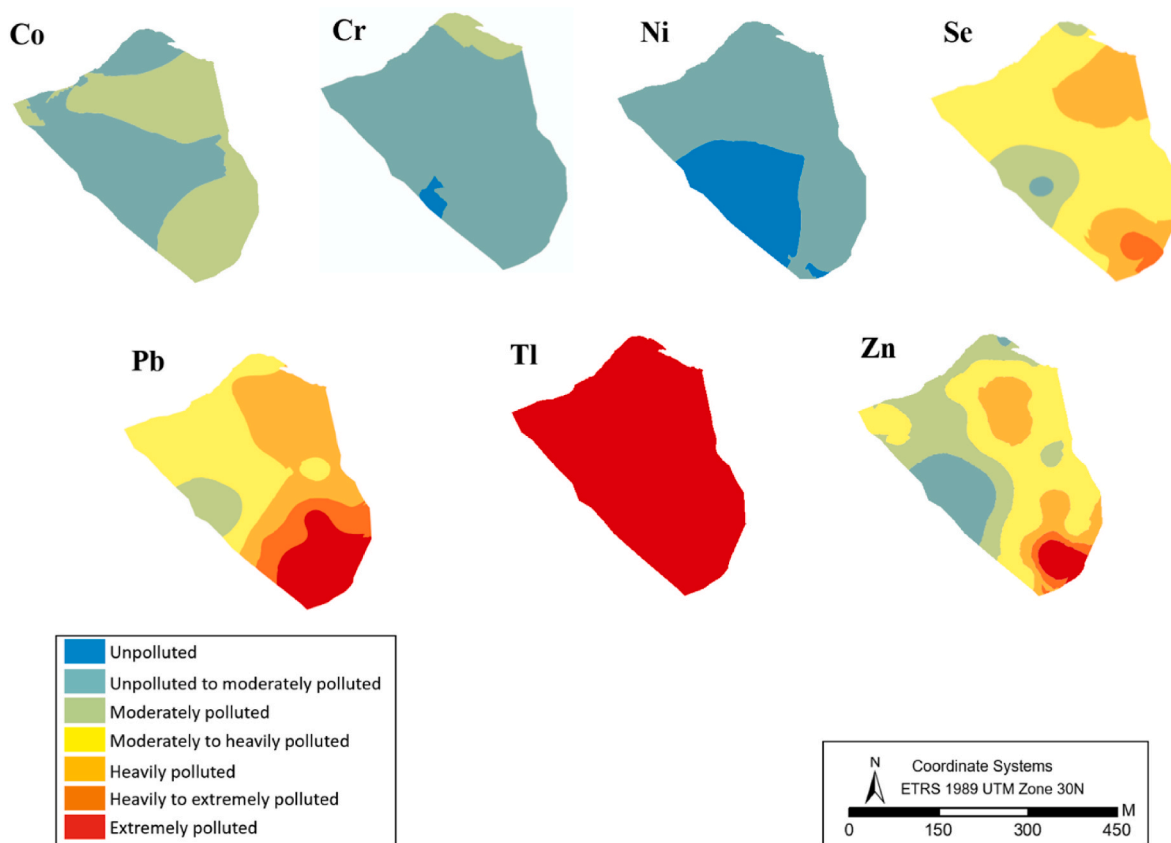


Fig. 7. Spatial distribution of contamination taking the values of the Geoaccumulation Index (I_{geo}) as a reference.

Tables S2, S3, S7 – S14). Pb and Zn concentrations are also like those reported by other authors in similar areas (Boussen et al., 2010), but higher than those presented in studies of other abandoned mines of the Azuaga-Berlanga complex (Oropesa et al., 2019; Palma et al., 2019).

The high concentration, total and soluble, of Pb and Zn in G3, as well as the high concentration in the tailings of any of the analyzed metal(loid)s, highlighting the high pollutant potential still present. Similarly, in the area closest to the reservoir (G2), the concentration of metal(loid)s is high.

The results of Kruskal-Wallis's test (Figs. S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 in the Supplementary Materials) show that the concentration of 4 metal(loid)s (Ni, Cr, Tl and Pb) differ between the established groups, with G1 and G2 showing statistically significant differences. Only in the case of Pb are there significant differences between the G3 group of soils and the others. On the other hand, the concentrations of Co, Se and Zn are similar throughout the study area.

To establish possible different behaviors between metal(loid)s, a hierarchical cluster analysis was performed using them as variables (Fig. S8 in the Supplementary Materials). Its result shows two clusters, also at Euclidean distance of 3. One consisting of Co, Se, Cr, Ni and Tl and the other of Pb and Zn. The highest metal(loid)s concentrations are found in G3 for Pb and Zn and in G2 for the rest of the metal(loid)s. The tailings (G3) are established as a focus of contamination, despite the time elapsed since abandonment. Other authors (Yun et al., 2021) suggest identical behavior in abandoned mines. For the rest of the metal(loid)s, the maximum accumulation occurs in G2, on the shore of the Azuaga reservoir for runoff.

To identify possible sources of contamination, a principal component analysis (PCA) was carried out. As a result, two principal components were obtained with values that explain more than 80% of the variation. The first one (PC1) is constituted by Ni, Cr, Co, Tl and Se, and the second one (PC2) by Pb and Zn (Table S15 in the Supplementary Materials).

The correlation between the metal(loid)s provides information on their origin and dispersion (Manta et al., 2002). The correlations between them, and it is observed that Co, Cr, Ni, Se and Tl seem to have the same origin and/or behavior in terms of their dispersion, since they show a high correlation index ($r_2 = 0.7-0.9$) (Table S16 in the Supplementary Materials).

The results obtained by the statistical models used: Correlation Matrix, Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Classification, allow us to establish a differential behavior in terms of dispersion between Pb and Zn and the rest of the metal(loid)s, as well as the presence of a highly active source of contamination, despite the time that has elapsed since the cessation of mining and mineral processing activities.

Stigliani et al. (1991) already indicated that when NGRs are exceeded, or when environmental conditions vary, metal(loid)s can cause serious ecological damage, so that this type of contamination is considered a chemical time bomb. Recently, authors such as Yasotha et al. (2021) believe it is necessary to develop a conceptual framework for cumulative risk assessment of toxic elements. In that sense, our study proposes the holistic analysis of the affected environmental compartments, treating the ecosystem as an interconnected and interdependent network that receives impacts and impacts on ES, as already indicated in the introduction.

The analysis of the pollution indices studied and the NGR indicate the high degree of pollution and the risk of causing damage to the health of the ecosystem. Fig. 7 shows the spatial distribution of pollution for each of the elements studied, taking as a reference the values obtained after calculating the I_{geo} .

The whole area is extremely contaminated by Tl, reaching I_{geo} values ranging from 7 to 10. The distribution for Pb and Zn is more heterogeneous, reaching the maximum level of contamination (10.69 and 8.53 respectively) in the tailings area, decreasing along the slope until

Table 4

Contamination index: Contamination Factor (C_f), Contamination Degree (C_{deg}), Pollution Load Index (PLI).

	Co C_f	Ni C_f	Cr C_f	Se C_f	Tl C_f	Pb C_f	Zn C_f	C_{deg}	PLI
G1	1	1	1	7	225	13	4	–	5
G2	2	2	2	11	531	12	6	–	8
G3	2	1	1	10	311	79	8	–	9
Sludge	1	1	1	5	95	14	3	120	–

reaching the reservoir, where it increases again. Similar distributions are described for the rest of the pollutants, although with lower I_{geo} .

Table 4 shows the values of the other contamination index in soils (G1, G2 and G3) and sludges.

The C_f per element indicates moderate contamination of Co, Cr and Ni, considerable amount of Se and Zn and very high contamination of Pb and Tl. This situation is to be expected due to the location of the source of contamination in relation to geomorphology, since, as can be seen in the Table 4, the PLI of the area exceeds the value of 1 for the 7 metal (loid)s. The sludges analyzed in the Azuaga reservoir are highly contaminated, as shown by the C_{deg} .

Fig. 8 shows in red the areas that exceeded the NGR for each of the metal (loid)s. As can be seen, there is a high risk of damage to the health of the ecosystem because of the concentrations of the metal (loid)s considered.

The fact that Tl is distributed throughout our study area, in soils and reservoir, and the absence of this element in the mineralogy of the mineral deposits, leads us to suspect its presence because of a continuous process of diffuse pollution, either because of the alteration of sphalerite (Vanek et al., 2015) or as an emission in the combustion of coal in power plants (Vanek et al., 2016). Dumps and tailings present, as well as the operation of a coal-fired power plant until mid-2020 within 50 km (BOE, 2020), may be responsible for Tl in our study area.

Exposure to especially high concentrations of Pb, Zn and Tl can cause harmful effects on plants and animals (Oropesa et al., 2019). As described above, the area has been classified as extremely polluted and,

given the proximity of one of the streams running through it to the Azuaga reservoir, the poor water quality affects limnology.

Table 5 shows the distribution of vegetation in our study area. Although plant biodiversity is scarce, the area shows a high degree of uniformity, with plant species found in all the established soil groups (G1, G2 and G3). Nitrogen fixers (*Retama sphaerocarpa* and *Genista hirsuta*) stand out. In relation to the grass community, grasses predominate, although with a low number of species (Table 5).

The vegetation present tolerates the high pollution levels (Table 6) and minimizes the entry of metal (loid)s into the food web, as well as dispersal to other environmental compartments, as it extracts and accumulates heavy metals (Gajić et al., 2018). Prasad (2006) refers to the phytoextractive capacity of *Eucalyptus* and Santos et al. (2016) of *Cistus ladanifer*.

Cistus ladanifer, *Lavandula stoechas* and *Retama sphaerocarpa* are the plants that accumulate the most metal (loid)s in their aerial part and could be used in phytoremediation techniques. Selenium is not present in the vegetation of the area. The greatest extraction of this element by plants occurs in basic soils, and it is greatly reduced in acid soils (Ajwa et al., 1998). A more detailed study could confirm its presence, as it is an essential trace element in the diet of animals and, more specifically, in huntable species such as *Cervus elaphus*, as its deficiency causes, among other things, high embryonic mortality (Stussy et al., 2000). Oropesa et al. (2019) highlighted the risk posed by mining waste to wildlife. In

Table 5

Distribution of plant species in the study area.

Habit	Species	G1	G2	G3
Tree	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	x	x	x
	<i>Cistus ladanifer</i> L.	x	x	
	<i>Lavandula stoechas</i> L.	x	x	x
	<i>Retama sphaerocarpa</i> (L.) Boiss	x	x	x
Grass	<i>Genista hirsuta</i> Vahl.	x	x	x
	Grassland	x	x	x

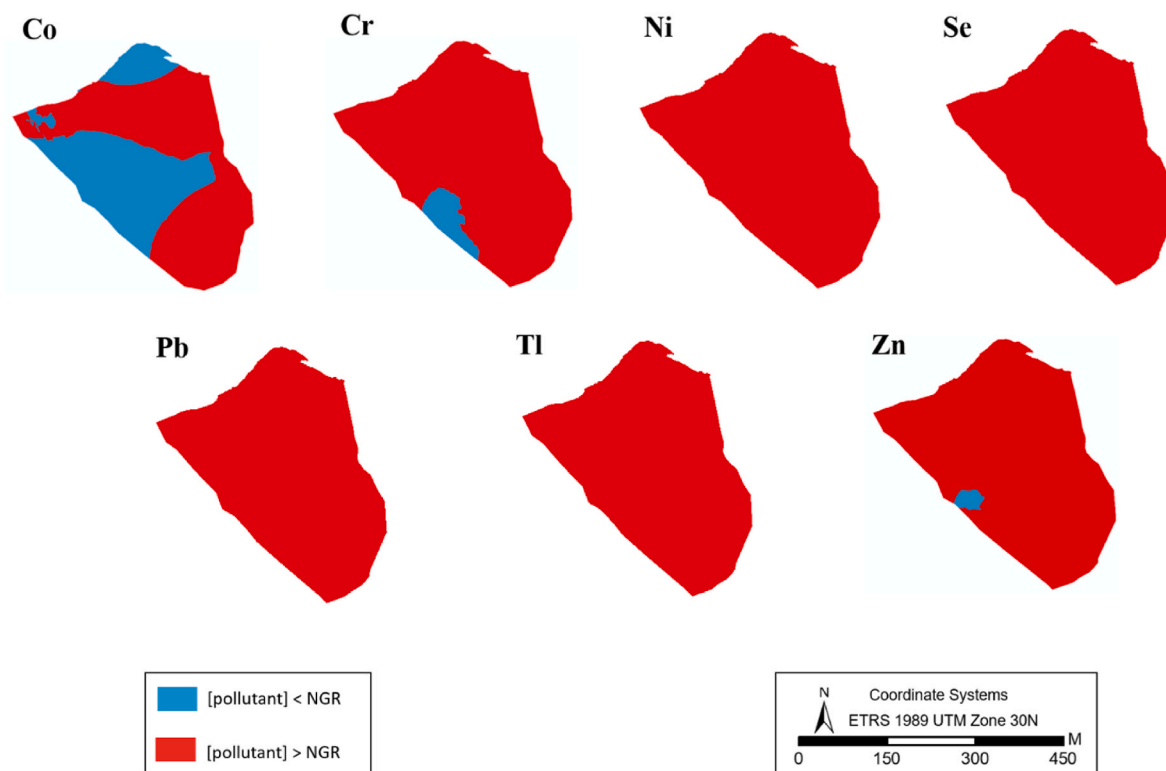


Fig. 8. Areas where the concentrations of the elements studied are higher or lower than the NGR.

Table 6

Concentrations of the elements studied in the vegetation.

Plant	Co	Ni	Cr	Tl	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹					
<i>Eucalyptus globulus</i>	0.3	4.5	0.4	58.8 ±	1.5 ±	43.4 ±
Labill.	± 0.1	± 2.2	± 0.2	33.9	1.0	23.9
<i>Cistus ladanifer</i> L.	4.5	4.2	2.2	20.1 ±	2.2 ±	101.6 ±
	± 1.4	± 1.9	± 1.3	5.2	0.8	69.4
<i>Lavandula stoechas</i>	0.5	2.4	1.5	76.1 ±	7.2 ±	73.2 ±
L.	± 0.3	± 1.4	± 0.5	26.5	6.4	49.4
<i>Retama</i>	0.8	7.8	0.6	10.2 ±	4.5 ±	54.0 ±
<i>sphaerocarpa</i> (L.)	± 0.6	± 3.9	± 0.1	5.7	7.3	37.0
Boiss						
<i>Genista hirsuta</i>	0.2	2.6	1.2	36.8 ±	2.2 ±	30.0 ±
Vahl.	± 0.1	± 0.8	± 0.6	17.1	2.1	8.6
Grassland	0.5	2.1	2.4	42.1 ±	12.2 ±	53.5 ±
	± 0.2	± 1.4	± 0.5	22.8	12.7	37.3

addition to the Pb content from mining, there is also Pb contamination from the ammunition used in these activities, as this metal can easily enter the food web through the ingestion of wild game (Bellinger et al., 2013).

Table 3 shows the total and soluble metal(loid)s concentration in the sludges and water of the reservoir, specifically Zn and Tl. Although there are no established maximum levels of Zn in drinking water, drinking-water containing Zn at levels above 3000 µg L⁻¹ may not be acceptable to consumers (WHO, 2017). Although Tl contamination of drinking water is rare, serious cases have been reported (Xiao et al., 2012).

The results reported in this study highlight the need to conserve the entire environment surrounding the mining operation, given that it is home to several protected areas, with outstanding natural values, as is the case of the Azuaga-Berlanga Complex that is the subject of this research.

Applying the DPSIR model (EEA, 1998), the studied territory is characterized by two driving forces: (i) accumulation and supply of water for population, livestock, and agricultural production and (ii) economic income from hunting exploitation. Although the pressure exerted on the territory is not high, due to the low population density, the volume of waste, the time elapsed and the physiographic characteristics of the territory mean that the soils are contaminated by metal (loid)s, affecting soil condition, capacity, and capital, and therefore the supply, regulation, and cultural ES.

In view of the results obtained, it is determined that the ES most affected is the supply, being ingestion the main route of exposure.

4. Conclusions

Pollution from mining activity persists even a century after its abandonment. The severe damage caused requires quantification and identification of the impacts to be able to design a waste management system.

The Azuaga reservoir has supplied water to the population, livestock, and agricultural activities for more than 20 years. A study on morbidity in the population is very important to carry out.

An optimal measure to reduce pollution in the medium to long-term would-be phytoremediation with native species such as *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas* and *Retama sphaerocarpa*, given their capacity to accumulate heavy metals.

Measures should be taken to protect human health and the ecosystem, especially in an area with environmental values of interest: (i) stabilization of the terrain for effective erosion control and reduction of the risk of causing diffuse pollution processes, (ii) control of the water quality of the reservoir and supply network, (iii) monitoring of soils for agricultural use and (iv) study of the effect of pollution on the park's fauna, both huntable species (*Alectoris rufa*, *Cervus elaphus*, *Lepus europaeus*, *Oryctolagus cuniculus*, *Sus scrofa*) and non-huntable species.

Author contribution statement

María González-Morales: Study concept and design, Analysis and interpretation of data, Drafting of the manuscript, Revision of the manuscript, Statistical analysis, Study supervision. Luis Fernández-Pozo: Study concept and design, Analysis and interpretation of data, Drafting of the manuscript, Revision of the manuscript, Statistical analysis, Study supervision. M^a Ángeles Rodríguez: Study concept and design, Analysis and interpretation of data, Drafting of the manuscript, Revision of the manuscript, Statistical analysis, Study supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This study was supported by the Regional Government of Extremadura/FEDER, through the project IB18074 and by IGR18054. The authors declare no conflicts of interest in this study. The authors thank Dr. Francisco María Vázquez (Department of Forest Production and Biodiversity, CICYTEX, Badajoz, Spain) for help in vegetation classification. Data for soil types were obtained from the European Soil Atlas (<http://esdac.jrc.ec.europa.eu>). The NGR values have been obtained from ANNEX IV of the DOE 2015 (<http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2015/6400/15040054.pdf>) and the Canadian Council of Ministers of the Environment (<https://ccme.ca/en/res/thallium-canadian-soil-quality-guidelines-for-the-protection-of-environmental-and-human-health-en.pdf>).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036>.

References

- Adhikari, K., Hartemink, A.E., 2016. Linking soils to ecosystem services: a global review. *Geoderma* 262, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.009>.
- Ajwa, H.A., Bañuelos, G.S., Mayland, H.F., 1998. Selenium uptake by plants from soils amended with inorganic and organic materials. *J. Environ. Qual.* 27, 1218–1227. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700050029x>.
- Andrade Korn, M.D.G., da Boa Morte, E.S., Batista dos Santos, D.C.M., Castro, J.T., Barbosa, J.T.P., Teixeira, A.P., Pereira, J.T., Paixão, A., Pires, A., Welz, B., Carvalho, W.P., Guimarães, E.B., Korn, M., 2008. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods—a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2), 67–92. <https://doi.org/10.1080/05704920701723980>.
- Bellinger, D.C., Burger, J., Cade, T.J., Cory-Slechta, D.A., Finkelstein, M., Hu, H., Kosnett, M., Landrigan, P.J., Lanphear, B., Pokras, M., Redig, P.T., Rideout, B.A., Silbergeld, E., Wright, R., Smith, D.R., 2013. Health risks from lead-based ammunition in the environment. *Environ. Health Perspect.* 121 (6), 178–179. <https://doi.org/10.1289/ehp.1306945>.
- BOE, 2020. Boletín Oficial del Estado núm. 218, de 13 de agosto de 2020, pp. 69099–69101. <http://www.boe.es>.
- Boussen, S., Sebei, A., Soubrand-Colin, M., Bril, H., Chaabani, F., Abdeljaouad, S., 2010. Mobilization of lead-zinc rich particles from mine tailings in northern Tunisia by aeolian and run-off processes. *Bull. Soc. Geol. Fr.* 181 (5), 459–471. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.181.5.459>.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2006. A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines. CCME, Winnipeg. <https://ccme.ca/en/res/thallium-canadian-soil-quality-guidelines-for-the-protection-of-environmental-and-human-health-en.pdf>. (Accessed 17 June 2021).
- Cherlet, M., Hutchinson, C., Reynolds, J., Hill, J., Sommer, S., von Maltitz, G., 2018. World Atlas of Desertification - Rethinking Land Degradation and Sustainable Land Management. Publication Office of the European Union, Luxembourg.
- CNIG (Centro de descargas Organismo Autónomo Centro Nacional de Información Geográfica), 2021. <https://centrodedescargas.cnig.es/CentroDescargas/index.jsp>. (Accessed 15 June 2021).

- Costanza, R., de Groot, R., Sutton, P., van der Ploeg, S., Anderson, S., Kubiszewski, I., Farber, S., Turner, R., 2014. Changes in the global value of ecosystem services. *Global Environ. Change* 26, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2014.04.002>.
- Daily, G., Alexander, S., Ehrlich, P., Goulder, L., Lubchenco, J., Matson, P., Mooney, H., Postel, S., Schneider, S., Tilman, D., Woodwell, G., 1997. Ecosystem services: benefits supplied to human societies by natural ecosystems. *Issues Ecol.* 2, 1–16.
- De Groot, R., Brander, L., van der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., McVittie, A., Portela, R., Rodriguez, L.C., Ten Brink, P., van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosyst. Serv.* 1 (1), 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2012.07.005>.
- Ding, K., Wu, Q., Wei, H., Yang, W., Séré, G., Wang, S., Echevarria, G., Tang, Y., Tao, J., Morel, J.L., Qiu, R., 2018. Ecosystem services provided by heavy metal-contaminated soils in China. *J. Soils Sediments* 18, 380–390. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1547-6>.
- DOE, 1998. Ley 8/1998, de 26 de junio, de conservación de la naturaleza y de espacios naturales de Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 28 de julio de 1998, núm. 86.
- DOE, 2001. Decreto 37/2001, de 6 de marzo, por el que se regula el Catálogo Regional de Especies Amenazadas de Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 13 de marzo de 2001, núm. 30.
- DOE, 2002. Decreto 113/2002, de 10 de septiembre, por el que se declara Parque Periurbano de Conservación y Ocio a la finca La Sierra en el término municipal de Azuaga. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 17 de septiembre de 2002, núm. 108.
- DOE, 2004. Decreto 136/2004, de 2 de septiembre, por el que se declara Corredor Ecológico y de Biodiversidad el Río Bembezar. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 14 de septiembre de 2004, núm. 107.
- DOE, 2015a. Decreto 110/2015, de 19 de mayo, por el que se regula la red ecológica europea Natura 2000 en Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 3 de junio de 2015, núm. 105.
- DOE, 2015b. Decreto 49/2015, de 30 de marzo, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 06 de abril de 2015, núm. 64.
- DOE, 2017. Decreto 16/2017, de 14 de febrero, por el que se declara el Parque Periurbano de Conservación y Ocio “Las Quinientas”, en el término municipal de Berlanga. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 20 de febrero de 2017, núm. 35.
- Durand, A., Leglize, P., Benizri, E., 2021. Are endophytes essential partners for plants and what are the prospects for metal phytoremediation? *Plant Soil* 460, 1–30. <https://doi.org/10.1007/s11104-020-04820-w>.
- EC, 2005. Soil Atlas of Europe. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Luxembourg.
- EEA, 1998. El Medio Ambiente en Europa: Segunda evaluación. <http://www.eea.europa.eu/es/publications/92-828-3351-8>. (Accessed 12 October 2021).
- El Azhari, A., Rhoujjati, A., El Hachimi, M., Ambrosi, J., 2017. Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144, 464–474. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.051>.
- ESRI, 2019. Instituto de Investigación de Sistemas Ambientales. <https://www.esri.es/es-es/home>. (Accessed 26 May 2021).
- European Environment Agency (EEA), 2018. Corine Land Cover 2018. European Environmental Agency. Commission of the European Communities.
- FAO & ITPS, 2015. Status of the World's Soil Resources (SWR) - Main Report. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy.
- FAO, 2009. Guía para la descripción de perfiles de suelos, 4ª Ed. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación, Roma.
- Fedexcaza, 2018. Informe sobre la situación de la caza en la Comunidad Autónoma de Extremadura. Federación Extremeña de Caza. Temporada 2017/18. <https://www.fedexcaza.com>. (Accessed 24 September 2021).
- Gabrielyan, A., Shahnazaryan, G., Minasyan, S., 2018. Distribution and identification of sources of heavy metals in the Voghji River Basin impacted by mining activities (Armenia). *J. Chem.* 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/7172426>, 2018.
- Gajić, G., Djurdjević, L., Kostić, O., Jarić, S., Mitrović, M., Pavlović, P., 2018. Ecological potential of plants for phytoremediation and ecorestoration of fly ash deposits and mine wastes. *Front. Environ. Sci.* 6, 1–24. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00124>.
- Gallardo, A., Rodríguez-Saucedo, J., Coveló, F., Fernández-Alés, R., et al., 2000. Soil nitrogen heterogeneity in a Dehesa ecosystem. *Plant and Soil* 222, 71–82. <https://doi.org/10.1023/A:1004725927358>.
- Gee, G.W., Or, D., 2002. Particle size analysis. In: Dane, J.H., Topp, G.C. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. Soils Science Society of America, Book Series No. 5, Madison, pp. 255–293. Part 4, Physical Methods.
- Goovaerts, P., 1997. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford University Press, New York, p. 496.
- Haines-Young, R., Potschin-Young, M., 2018. Common International Classification of Ecosystem Services (CICES) V5.1 and Guidance on the Application of the Revised Structure. <https://cices.eu/>. (Accessed 20 May 2021).
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approaches. *Water Res.* 14 (8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8).
- Hernando, J.L., 2008. La minería del plomo en la región metalogénica comprendida entre las cuencas carboníferas de “Peñaroya-Belmez” (Córdoba) y “Fuente del Arco-Guadalcanal” (Badajoz-Sevilla). *De Re Metallica: revista de la Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero*, pp. 29–37, 10–11.
- IAGUA, 2021. Presa de Azuaga (Sotillo). <https://www.iagua.es/data/infraestructuras/pr-esas/azuaga-sotillo>. (Accessed 27 May 2021).
- IBM, 2015. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 23.0. IBM Corp, Armonk, NY.
- Instituto Nacional de Estadística (INE), 2021. <https://www.ine.es/>. (Accessed 12 March 2021).
- ITPS, 2020. Towards a Definition of Soil Health. Intergovernmental Technical Panel on Soils. Soil Letters #1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/global-soil-partnership/itps>. (Accessed 12 March 2021).
- G., Riget, F., 2006. Lead shot from hunting as a source.
- Junta de Extremadura, 2021. *Peces en Extremadura*. <http://pecesayrios.juntaextremadura.es/pecesayrios/web/guest>. (Accessed 11 January 2022).
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants, third ed. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, DC.
- Kasnow, M., 2002. Determination of Hydraulic Conductivity from Grain Size Analysis. Water Resources Publications, LLC, P. O. Highlands Ranch, Colorado, USA.
- Landers, D., 2015. National Ecosystem Services Classification System (NESCS): Framework Design and Policy Application. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA-800-R-15-002.
- Lee, J.S., Chon, H.T., Kim, K.W., 2005. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environ. Geochem. Health* 27 (2), 185–191. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-0131-6>.
- Li, M.S., 2006. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: a review of research and practice. *Sci. Total Environ.* 357 (1–3), 38–53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.003>.
- Londoño-Franco, L.F., Londoño-Muñoz, P.T., Muñoz-García, F.G., 2016. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biocombustibles en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* 14 (2), 145–153.
- Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Spriovieri, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the City of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.* 300 (1–3), 229–243. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00273-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00273-5).
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., Díez, S., 2017. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environ. Res.* 154, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.021>.
- McBratney, A., Field, D., Koch, A., 2014. The dimensions of soil security. *Geoderma* 213, 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.013>.
- McKenzie, N., Jacquier, D., Isbell, R., Brown, K., 2004. Australian soils and landscapes an illustrated compendium. *Eur. J. Soil Sci.* 56 (2), 275–276. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.0694d.x>.
- MEA. Millennium Ecosystem Assessment, 2005. *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*. Island Press, Washington, DC.
- Microsoft Corporation, 2020. Microsoft Excel. Retrieved from <https://office.microsoft.com/excel>. (Accessed 15 June 2021).
- MINAM (Ministerio del Ambiente), 2014. Guía para el Muestreo de Suelos. Guía, Lima, Perú.
- Montes-Avila, I., Espinosa-Serrano, E., Castro-Larragoitia, J., Lázaro, I., Cardona, A., 2019. Chemical mobility of inorganic elements in stream sediments of a semiarid zone impacted by ancient mine residues. *Appl. Geochem.* 100, 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.002>.
- Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.* 2, 109–118.
- Ngole-Jeme, V.M., Fantke, P., 2017. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS One* 12 (2), e0172517. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172517>.
- OJEC, 1992. Council Directive 92/43/EEC of 21 May 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora. *Off. J. Eur. Commun.* 22.7.92. N° L 206/7.
- Oropesa, A.L., Gala, J.A., Fernández-Pozo, L., Cabezas, J., Soler, F., 2019. Lead content in soils and native plants near an abandoned mine in a protected area of south-western Spain: an approach to determining the environmental risk to wildlife and livestock. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 30386–30398. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06197-5>.
- Palma, P., López-Orozco, R., Lourinha, C., Oropesa, A.L., Novais, M.H., Alvarenga, P., 2019. Assessment of the environmental impact of an abandoned mine using an integrative approach: a case-study of the “Las Musas” mine (Extremadura, Spain). *Sci. Total Environ.* 659, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.321>.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L., 2013. Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. *J. Environ. Publ. Health* 1, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/158764>.
- Paya, A., Rodríguez, N., 2018. Status of Local Soil Contamination in Europe: Revision of the Indicator “Progress in the Management Contaminated Sites in Europe”. EUR 29124 EN Publications Office of the European Union, Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/093804>.
- Pourret, O., 2018. On the necessity of banning the term “Heavy Metal” from the scientific literature. *Sustainability* 10 (8), 2879. <https://doi.org/10.3390/su10082879>.
- Prasad, M.N.V., 2006. Stabilization, remediation, and integrated management of metal-contaminated ecosystems by grasses (Poaceae). In: Prasad, M.N.V., Sajwan, K.S., Naidu, R. (Eds.), *Trace Elements in the Environment (Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation)*. CRC Taylor and Francis, Boca Raton, FL, pp. 405–424.
- Reis, S., Morris, G., Fleming, L.E., Beck, S., Taylor, T., White, M., Depledge, M.H., Steinle, S., Sabel, C.E., Cowie, H., Hurley, F., Dick, J. McP., Smith, R.L., Austen, M., 2015. Integrating health and environmental impact analysis. *Publ. Health* 129, 1383–1389. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2013.07.006>.
- Rhoades, J.D., 1996. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 5.3. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N.,

- Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. (Eds.), *Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids*. SSSA Book Series, pp. 417–435.
- Risk Factors Collaborators, 2016. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015. *Lancet* 388 (10053), 1659–1724. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(16\)31679-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(16)31679-8).
- Santos, J.F., Guinea, A., Ábalos, B., Gil, J.I., 2007. Composición isotópica del Pb en galenas de la región de la Falla de Azuaga. *Aportaciones al modelo plumbotectónico de la Zona de Ossa-Morena*. *Geogaceta* 43, 7–10.
- Santos, E.S., Abreu, M.M., Magalhães, M.C.F., 2016. Cistus ladanifer phytostabilizing soils contaminated with non-essential chemical elements. *Ecol. Eng.* 94, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.072>.
- Schäuble, H., Marinoni, O., Hinderer, M., 2008. A GIS-based method to calculate flow accumulation by considering dams and their specific operation time. *Comput. Geosci.* 34, 635–646. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.05.023>.
- Soil Survey Staff, 2014. In: *Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual*. Soil Survey Investigations Report No. 51, Version 2.0. R. Burt and Soil Survey Staff. U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Stigliani, W.M., Doelman, P., Salomons, W., Schulin, R., Smidt, G.R.B., Van der Zee, S.E. A.T.M., 1991. Chemical time bombs: predicting the unpredictable. *Environ. Sci. Pol. Sustain. Dev.* 33 (4), 4–30. <https://doi.org/10.1080/00139157.1991.9931383>.
- Stussy, R.J., Findholt, S.L., Johnson, B.K., Noyes, J.H., Dick, B.L., 2000. Selenium levels and productivity in three Oregon elk herds. *Northwest Sci.* 74, 97–101.
- Ten Brink, P., 2015. Natural capital — an old concept with a new life. In: Monnoyer-Smith, L., Perrissin Fabert, B. (Eds.), *Nature and the wealth of nations*, collection 'Études et documents' of the Department for the Economics, Assessment and Integration of Sustainable Development (Service de l'Économie, de l'Évaluation et de l'Intégration du Développement Durable, SEEIDD) in the Department of the Commissioner-General for Sustainable Development (Commissariat Général au Développement Durable, CGDD), Paris. Available at: http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Nature_And_Wealth_Of_Nations.pdf. (Accessed 12 July 2021).
- Thomas, G.W., 1996. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 5.3. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. (Eds.), *Soil pH and Soil Acidity*. SSSA Book Series, pp. 475–490.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffney, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.* 33, 566–572. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72 (2), 175–192. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTEIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2).
- UNE, 2018. Normalización Española. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0029596>. (Accessed 18 June 2021).
- Valencia, C.E., Hernández, A., 2002. *Muestreo de suelos, preparación de muestras y guía de campo*, 1ª ed. Universidad Autónoma de México, p. 131.
- Vanek, A., Grösslova, Z., Mihaljevic, M., Ettler, V., Chrastny, V., Komárek, M., Tejnecky, V., Drabek, O., Penizek, V., Galusková, I., Vanecková, B., Pavlu, L., Ash, C., 2015. Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering/A model rhizospheric experiment. *J. Hazard. Mater.* 283, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.018>.
- Vanek, A., Grösslova, Z., Mihaljevic, M., Trubac, J., Ettler, V., Teper, L., Cabala, J., Rohovec, J., Zadorova, T., Penizek, V., Pavlu, L., Holubík, O., Nemecek, K., Houska, J., Drabek, O., Ash, C., 2016. Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 50, 9864–9871. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01751>.
- Vincent, Q., Auclerc, A., Beguiristain, T., Leyval, C., 2018. Assessment of derelict soil quality: abiotic, biotic and functional approaches. *Sci. Total Environ.* 613–614, 990–1002. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.118>.
- Ward, J.H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *J. Am. Stat. Assoc.* 58 (301), 236–244. <https://doi.org/10.1080/01621459.1963.10500845>.
- Weyens, N., Lelie, D., van der Taghavi, S., Vangronsveld, J., 2009. Phytoremediation: plant–endophyte partnerships take the challenge. *Curr. Opin. Biotechnol.* 20 (2), 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.02.012>.
- WHO, 2017. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. Fourth edition Incorporating the first addendum. World Health Organization, Geneva, pp. 1–631.
- WHO, 2021. The Global Health Observatory. World Health Organization, Geneva. <https://www.who.int/data/gho/data/themes/mortality-and-global-health-estimates>. (Accessed 10 June 2021).
- Wu, J., Long, J., Liu, L., Li, J., Liao, H., Zhang, M., Zhao, C., Wu, Q., 2018. Risk assessment and source identification of toxic metals in the agricultural soil around a Pb/Zn mining and smelting area in Southwest China. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 15 (9), 1838. <https://doi.org/10.3390/ijerph15091838>.
- Xiao, T., Yang, F., Li, S., Zheng, B., Ning, Z., 2012. Thallium pollution in China: a geo-environmental perspective. *Sci. Total Environ.* 421–422, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.008>.
- Yasotha, A., Dabadé, D.S., Singh, V.P., Sivakumar, T., 2021. Risk assessment of heavy metals in milk from cows reared around industrial areas in India. *Environ. Geochem. Health* 43, 1799–1815. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00758-1>.
- Yee, S.H., Bradley, P., Fisher, W.S., Perreault, S.D., Quackenboss, J., Johnson, E.D., Bousquin, J., Murphy, P.A., 2012. Integrating human health and environmental health into the DPSIR framework: a tool to identify research opportunities for sustainable and healthy communities. *EcoHealth* 9, 411–426. <https://doi.org/10.1007/s10393-012-0805-3>.
- Yun, S.W., Choi, D.K., Yu, C., 2021. Spatial distributions of metal(loid)s and their transport in agricultural soils around abandoned metal mine sites in South Korea. *J. Soils Sediments* 21, 2141–2153. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02663-7>.
- Zdravković, A., Cvetković, V., Šarić, K., Pačevski, A., Rosić, A., Erić, S., 2020. Waste rocks and medieval slag as sources of environmental pollution in the area of the Pb-Zn Mine Rudnik (Serbia). *J. Geochem. Explor.* 218, 106629. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106629>.
- Zhang, J., Liu, C.L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China: weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 54 (6), 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecs.2001.0879>.
- Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H., Yao, X., 2020. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Glob. Ecol. Conserv.* <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00925>.

Environmental Research

Supplementary Materials for

Threats of metal mining on Ecosystem Services. Conservation proposals.

M. González-Morales, L. Fernández-Pozo, and M^a A. Rodríguez

Environmental Resources Analysis (ARAM) Research Group. University of Extremadura, Badajoz, Spain.

1. INTRODUCTION

Metal(loid)	Diseases/Disorders	References
As	Cardiovascular and respiratory diseases, tumor processes, immune dysfunction, liver disorders.	Stachnik et al., 2020.
Cd	Respiratory, gastrointestinal diseases, kidney and bone disorders, potentially tumorous.	Vakharia et al., 2001.
Co	Cardiovascular, pulmonary, endocrine, neurological, potentially tumor diseases.	Leyssens et al., 2017.
Cr	Digestive tract ulceration, allergic reactions, tumor processes.	Almeida et al., 2019.
Hg	It affects the nervous system, respiratory diseases, cardiac and gastric alterations.	Clarkson and Magos, 2006
Ni	Epithelial irritations and inflammations, pulmonary, haematological, renal and gastric diseases, tumor processes.	Schaumlöffel, 2012.
Pb	Haematological, neuronal, skeletal diseases, development in children, tumor processes.	ATSDR, 2020.
Sb	Respiratory, cardiovascular and/or gastrointestinal diseases.	ATSDR, 1995.
Se	Respiratory, cardiovascular, gastrointestinal and/or motor diseases.	Etteieb et al., 2020.
Tl	Affects lungs, kidneys, heart, liver, reproductive disorders and nervous system.	ATSDR, 1992.
Zn	Respiratory problems, digestive tract disorders, behavioural disturbances; tumor processes.	Vardhan et al., 2019.

Table S1. Diseases and/or disorders caused by metal(loid)s in humans.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Samples	Al	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo
mg kg ⁻¹											
LSS01	58763.93	25.21	0.51	4.53	26.65	75.27	31.56	56135.99	95.41	649.22	1.49
LSS02	113885.34	35.91	0.78	6.82	52.53	217.69	89.69	112081.43	169.05	1516.13	3.94
LSS03	112937.07	32.83	1.58	6.12	54.51	301.86	84.01	117242.71	100.17	1724.57	11.27
LSS04	85022.40	28.33	0.68	4.09	32.06	153.73	32.70	66487.68	154.97	992.80	3.03
LSS05	84947.05	28.06	0.58	4.06	34.31	169.81	39.59	64702.50	120.12	821.53	3.19
LSS06	96596.16	21.30	0.42	4.88	35.53	163.89	42.57	72637.04	110.96	866.79	3.05
LSS07	94582.68	23.21	0.29	4.63	34.34	158.83	36.15	68104.59	97.70	980.25	2.17
LSS08	86713.91	28.84	0.45	5.84	43.42	121.46	38.85	64659.91	117.06	1497.43	1.89
LSS09	86417.52	21.02	0.22	4.77	35.31	135.40	33.56	64866.57	75.54	1161.23	1.73
LSS10	56305.46	15.82	0.39	3.23	27.51	117.65	28.80	52524.20	56.01	782.66	2.19
LSS11	57070.92	18.04	0.44	3.62	29.33	129.58	29.94	55009.33	46.92	696.68	6.43
LSS12	25863.57	7.17	0.24	1.24	14.25	59.27	14.01	25199.29	27.52	315.93	0.00
LSS13	29723.55	6.59	0.21	1.77	15.85	67.12	18.37	28743.40	27.44	343.17	0.00
LSS14	61612.11	14.96	0.58	3.25	34.81	95.72	37.37	60760.15	78.46	858.86	1.18
LSS15	67203.12	16.77	2.09	2.95	34.16	142.19	42.03	62395.86	71.15	893.50	2.46
LSS16	67710.32	13.58	0.69	3.06	38.58	103.10	37.87	61729.06	76.19	885.91	1.32
LSS17	69231.49	15.18	0.92	3.51	36.45	115.46	35.88	62011.09	73.27	729.06	2.17
LSS18	79793.28	15.08	1.48	3.35	31.80	120.06	40.78	62369.55	65.33	672.33	1.95
LSS19	83142.77	14.64	1.55	3.44	32.31	106.40	47.13	67744.65	71.92	551.87	1.34

Table S2. Metal(loid)s content in soils.

Samples	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
mg kg ⁻¹										
LSS01	53.49	166.16	0.59	5.65	85.67	500.18	366.38	3.86	51.44	335.46
LSS02	142.73	392.36	1.00	8.88	104.10	1148.88	813.75	8.38	97.58	837.28
LSS03	171.92	388.99	1.26	9.42	95.34	1237.90	890.26	6.62	142.23	463.53
LSS04	87.35	252.84	0.76	4.90	144.52	684.39	803.61	5.19	71.46	582.05
LSS05	104.35	206.89	0.71	4.39	73.14	650.13	610.08	5.94	64.71	360.94
LSS06	106.81	128.22	0.73	7.15	57.61	671.63	641.80	6.60	75.99	502.53
LSS07	96.74	122.62	0.59	4.93	95.33	713.27	706.42	5.47	71.64	317.91
LSS08	79.60	295.21	2.13	8.19	116.73	602.48	788.89	5.02	76.88	937.77
LSS09	79.96	133.90	0.57	5.76	89.81	700.65	693.26	4.79	74.66	339.22
LSS10	75.74	128.69	0.64	4.15	43.01	548.74	399.31	3.74	44.64	381.42
LSS11	84.14	171.51	0.73	5.00	50.88	643.73	364.54	4.08	49.20	351.85
LSS12	39.43	102.58	0.25	1.53	18.43	281.87	167.18	2.03	22.02	129.40
LSS13	43.50	67.15	0.19	1.72	22.28	368.87	171.89	2.31	22.82	125.89
LSS14	79.41	385.06	0.90	5.01	39.06	425.08	292.56	4.12	50.78	318.70
LSS15	93.97	1680.48	3.14	5.03	36.86	521.30	341.54	4.07	62.40	1054.00
LSS16	77.56	538.29	1.59	6.74	40.95	504.30	361.71	4.77	57.89	508.78
LSS17	77.34	477.68	1.10	4.70	27.08	571.59	395.51	4.96	60.88	788.07
LSS18	72.72	1544.57	2.33	5.63	46.12	637.48	532.41	4.31	72.46	535.82
LSS19	74.11	1507.17	1.95	6.40	41.44	629.53	434.14	4.95	63.11	556.98

Table S3. Metal(loid)s content in soils.

Samples	BD (Mg m ⁻³)	pH	EC (dS m ⁻¹)	SOC (g kg ⁻¹)	N (%)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	Texture
LSS01	0.92	5.7	0.14	1.51	0.10	8.58	Sandy loam
LSS02	1.13	5.7	0.09	1.09	0.11	8.01	Sandy loam
LSS03	1.16	6.5	0.13	0.92	0.10	8.70	Sandy loam
LSS04	1.14	5.9	0.10	2.26	0.16	8.10	Sandy loam
LSS05	1.39	4.9	0.07	1.13	0.13	5.91	Loam
LSS06	1.41	5.8	0.10	0.84	0.09	6.35	Sandy loam
LSS07	1.15	5.4	0.07	1.09	0.10	5.41	Loam
LSS08	1.24	6.0	0.13	1.51	0.16	7.31	Loam
LSS09	1.30	5.8	0.09	0.75	0.10	5.53	Sandy loam
LSS10	1.51	5.8	0.04	0.64	0.05	3.54	Sandy loam
LSS11	1.42	5.9	0.07	0.85	0.07	4.88	Sandy loam
LSS12	1.38	5.8	0.06	0.98	0.07	4.39	Sandy loam
LSS13	1.36	6.4	0.11	0.70	0.07	4.49	Sandy loam
LSS14	1.26	5.9	0.08	1.36	0.14	6.36	Sandy loam
LSS15	1.29	6.0	0.12	1.55	0.17	6.34	Sandy loam
LSS16	1.42	6.0	0.10	1.99	0.15	8.48	Loam
LSS17	1.48	5.8	0.06	1.15	0.07	4.83	Sandy loam
LSS18	1.03	5.1	0.15	3.15	0.17	12.86	Sandy loam
LSS19	1.17	5.9	0.12	1.13	0.09	6.18	Sandy loam

Table S4. Physico-chemical parameters of soils samples.

Samples	pH	EC (dS m ⁻¹)	SOC (g kg ⁻¹)	N (%)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	Texture
LSL01	7.1	1.00	0.05	<0,01	1.81	Sandy
LSL02	7.2	1.00	0.03	<0,01	1.20	Sandy
LSL03	7.4	0.80	0.06	<0,01	0.71	Sandy

Table S5. Physico-chemical parameters of tailings samples.

Samples	pH	EC (dS m ⁻¹)	SOC (g kg ⁻¹)	N (%)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	Texture
LSF01	7.9	0.07	0.30	<0,01	2.85	Loam sandy
LSF02	6.9	0.24	0.59	<0,01	1.93	Loam sandy
LSF03	8.0	0.21	0.47	<0,01	2.64	Loam sandy
LSF04	7.9	0.31	0.56	<0,01	3.01	Loam sandy
LSF05	7.5	0.31	0.27	<0,01	2.76	Loam sandy

Table S6. Physico-chemical parameters of sludges samples.

Samples	Al	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo
mg kg ⁻¹											
LSL01	16498.13	7.39	4.01	1.53	70.95	54.95	714.77	30532.29	28.38	1429.13	1.12
LSL02	18581.76	8.20	3.07	1.41	67.48	114.79	440.80	32505.20	32.68	1323.46	3.16
LSL03	19627.77	7.29	1.76	1.68	42.21	146.32	334.66	30242.78	37.63	1404.34	4.58

Table S7. Metal(loid)s content in tailings.

Samples	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
mg kg ⁻¹										
LSL01	59.08	44715.02	125.92	24.35	44.24	135.34	100.92	2.66	17.93	44466.47
LSL02	86.49	18085.69	124.00	27.59	35.79	144.92	102.98	2.43	20.99	38082.62
LSL03	98.50	23807.25	74.67	23.97	45.43	141.92	104.80	2.31	21.84	19250.22

Table S8. Metal(loid)s content in tailings.

Samples	Al	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo
mg kg ⁻¹											
LSF01	19663.71	8.05	0.02	0.58	10.68	229.74	16.98	24573.42	14.74	262.90	3.65
LSF02	62963.16	28.26	550.85	1.91	26.03	95.22	59.98	62058.32	52.59	1118.08	1.26
LSF03	53497.66	22.19	439.11	1.84	23.94	58.65	47.01	56850.38	46.21	987.98	<10
LSF04	55147.41	24.12	468.75	1.79	24.89	60.49	52.23	58756.52	43.81	990.69	<10
LSF05	44144.77	18.93	368.29	1.57	23.40	54.55	41.87	53313.77	41.30	735.23	1.20

Table S9. Metal(loid)s content in sludges.

Samples	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
mg kg⁻¹										
LSF01	119.65	158.81	0.65	3.13	16.99	386.74	133.19	0.56	41.06	211.18
LSF02	58.69	329.42	0.00	4.06	61.26	896.33	121.64	1.92	102.98	264.09
LSF03	37.61	366.67	0.00	3.53	61.21	809.99	112.87	1.59	90.26	295.80
LSF04	36.98	252.09	0.00	2.76	61.78	801.04	128.43	1.32	97.60	257.50
LSF05	34.70	308.06	0.00	2.60	51.86	748.43	131.03	1.39	81.12	449.51

Table S10. Metal(loid)s content in sludges.

Samples	Al	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo
µg L⁻¹											
LSA01	0.21	3.35	1.57	0.00	0.24	0.07	0.32	0.93	1.16	1.27	0.75
LSA02	0.37	2.06	1.79	0.00	0.10	0.00	0.29	1.06	1.21	0.54	0.79
LSA03	0.49	2.48	1.39	0.00	0.09	0.00	0.24	0.74	1.05	0.32	17.53
LSA04	1.58	4.46	78.39	0.01	0.09	0.06	1.27	1.69	1.26	0.17	1.02
LSA05	2.58	4.41	82.64	0.01	0.07	0.05	0.94	1.46	1.08	0.21	0.70

Table S11. Metal(loid)s content in water.

Samples	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
µg L⁻¹										
LSA01	0.49	0.18	0.01	0.00	132.97	0.02	65.15	0.10	0.22	17.77
LSA02	0.58	0.16	0.00	0.03	130.67	0.01	63.52	0.09	0.45	17.34
LSA03	0.45	0.08	0.01	0.01	130.60	0.03	64.89	0.00	0.41	12.03
LSA04	0.65	8.76	0.42	0.01	159.16	0.15	62.15	0.46	1.03	18.66
LSA05	0.46	3.66	0.39	0.13	160.21	0.15	64.37	0.44	0.83	13.80

Table S12. Metal(loid)s content in water.

Samples	Cr	Pb	Se	Tl	Zn
µg kg⁻¹					
LSS01	3.10	7.38	1.38	0.02	156.89
LSS02	3.76	0.00	1.87	0.06	39.27
LSS03	2.10	0.23	3.14	0.02	6.98
LSS04	2.31	9.14	2.38	0.17	29.04
LSS05	4.67	85.91	2.79	0.07	111.43
LSS06	9.58	9.88	5.45	0.07	49.12
LSS07	3.72	0.00	2.07	0.03	0.82
LSS08	4.18	1.18	3.74	0.14	20.61
LSS09	5.33	0.69	2.41	0.07	44.41
LSS10	2.52	0.00	1.36	0.02	0.00
LSS11	3.05	9.78	1.60	0.04	9.08
LSS12	1.88	25.72	1.43	0.02	31.20
LSS13	2.14	0.00	1.44	0.03	0.00
LSS14	1.87	70.62	1.95	0.05	4.84
LSS15	3.20	778.01	1.44	0.07	148.53
LSS16	2.44	82.03	2.19	0.04	87.30
LSS17	1.31	62.59	1.12	0.02	437.41
LSS18	11.51	1398.07	2.51	0.04	2504.23
LSS19	7.00	1299.61	2.94	0.03	656.91

Table S13. Soluble metal(loid)s content in soils.

Samples	Cr	Pb	Se	Tl	Zn
µg kg⁻¹					
LSL01	1.42	1965.87	<1	4.24	25752.92
LSL02	2.11	1716.08	<1	5.11	19297.26
LSL03	0.71	990.29	<1	1.94	4017.95

Table S14. Soluble metal(loid)s content in tailings.

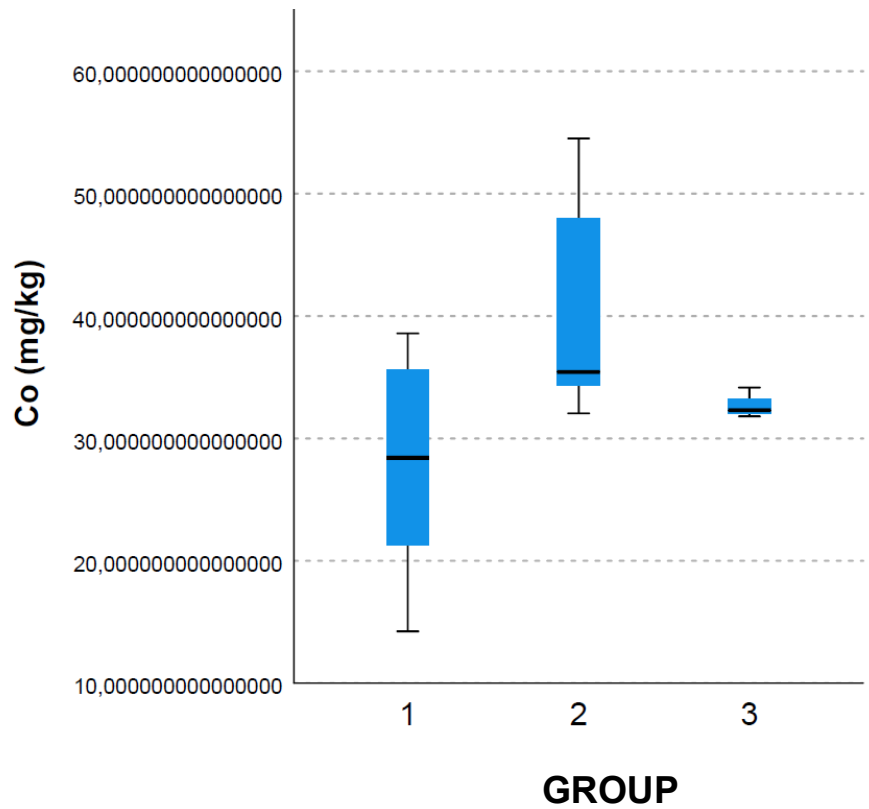


Figure S1. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Co.

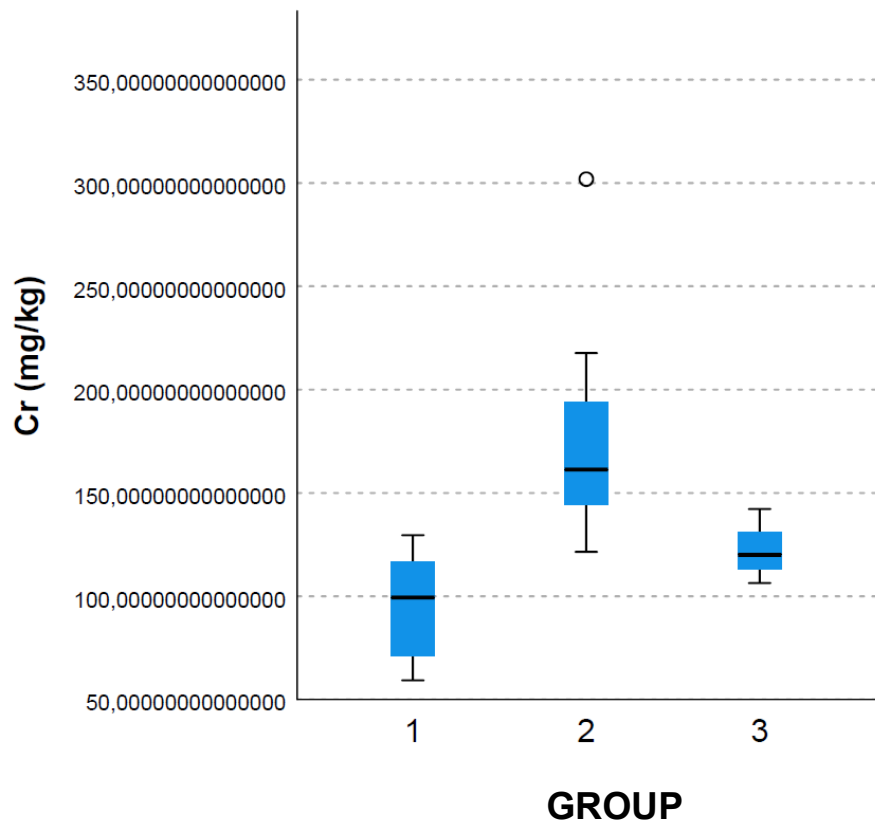


Figure S2. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Cr.

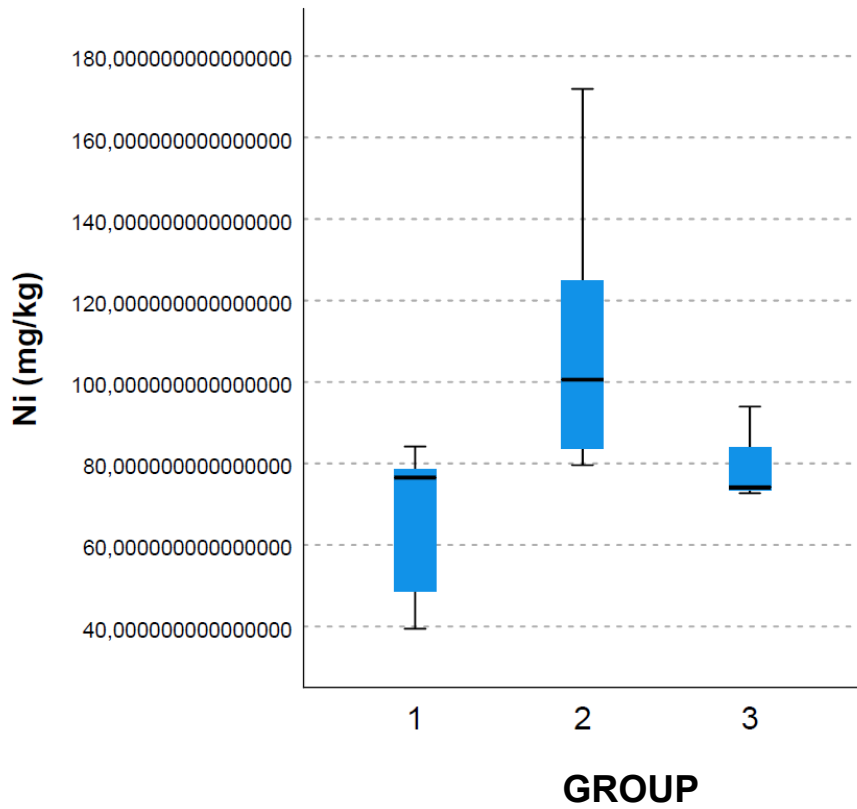


Figure S3. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Ni.

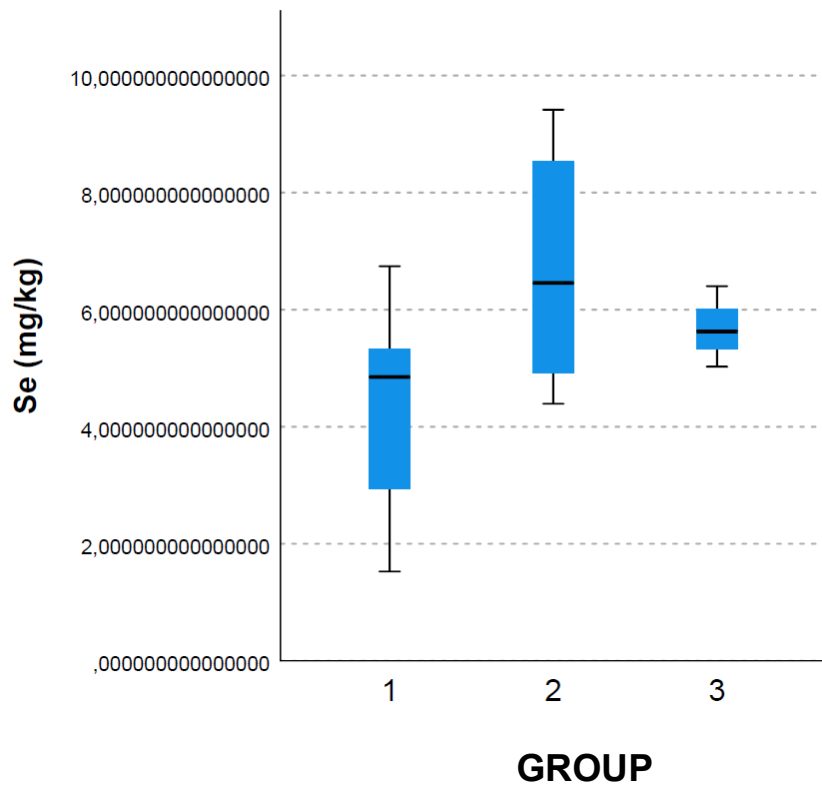


Figure S4. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Se.

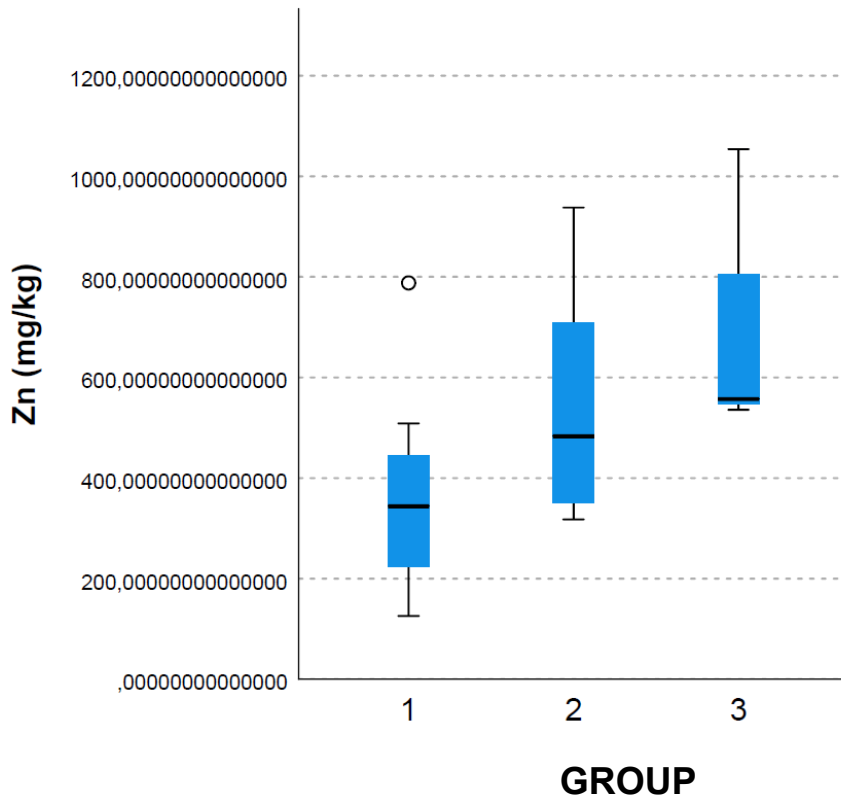


Figure S5. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Zn.

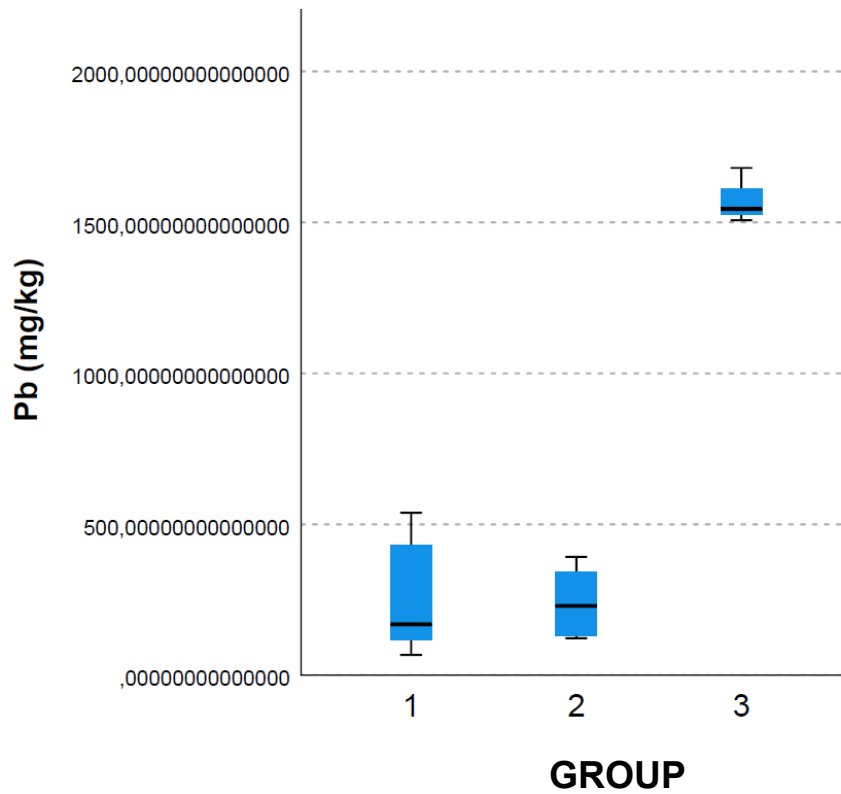


Figure S6. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to Pb.

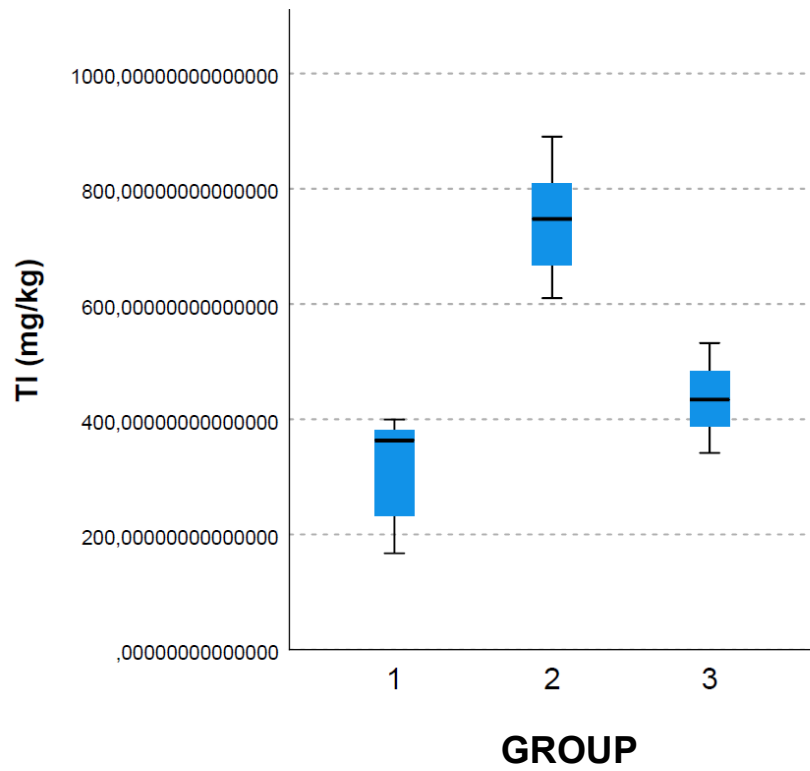


Figure S7. Kruskal-Wallis non-parametric statistical test to TI.

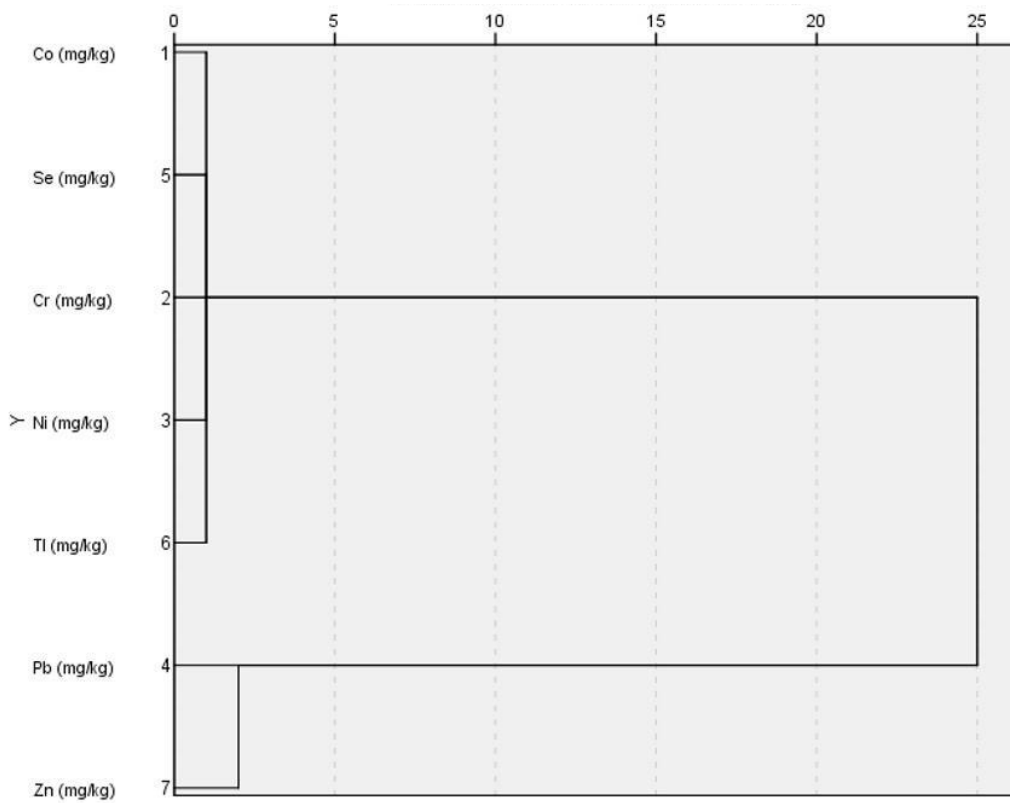


Figure S8. Dendrogram performed by Ward's method using metal(loid) concentration as variables.

Component	Initial eigenvalues			Element	Rotated component	
	Total	% of variance	Cumulative %		PC1	PC2
1	4,521	64,581	64,581	Ni	0,945	0,065
2	1,440	20,575	85,156	Cr	0,937	-0,003
3	0,472	6,744	91,900	Co	0,921	0,289
4	0,273	3,902	95,802	Tl	0,893	-0,018
5	0,242	3,463	99,265	Se	0,850	0,320
6	0,044	0,634	99,899	Pb	-0,106	0,906
7	0,007	0,101	100,000	Zn	0,386	0,806

Table S15. Principal Components.

		Co	Cr	Ni	Pb	Se	Tl	Zn
Correlación	Co	1,000	,813	,873	,124	,920	,766	,591
	Cr	,813	1,000	,979	-,008	,694	,794	,303
	Ni	,873	,979	1,000	,024	,753	,748	,366
	Pb	,124	-,008	,024	1,000	,160	-,111	,526
	Se	,920	,694	,753	,160	1,000	,733	,550
	Tl	,766	,794	,748	-,111	,733	1,000	,368
	Zn	,591	,303	,366	,526	,550	,368	1,000

a. Determinant = 6,408E-5

Table S16. Correlation matrix^a.

CAPÍTULO II

Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal

Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal

María González-Morales, M^a Ángeles Rodríguez-González, Luis Fernández-Pozo*

* Corresponding author

Grupo de investigación Análisis de Recursos Ambientales (ARAM), Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, Badajoz, España

Toxics, 2023, 11(3), 275.

<https://doi.org/10.3390/toxics11030275>

Open Access Article

Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal

by  María González-Morales  M^a Ángeles Rodríguez-González and  Luis Fernández-Pozo * 

Environmental Resources Analysis (ARAM) Research Group, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

* Author to whom correspondence should be addressed.

Toxics 2023, 11(3), 275; <https://doi.org/10.3390/toxics11030275>

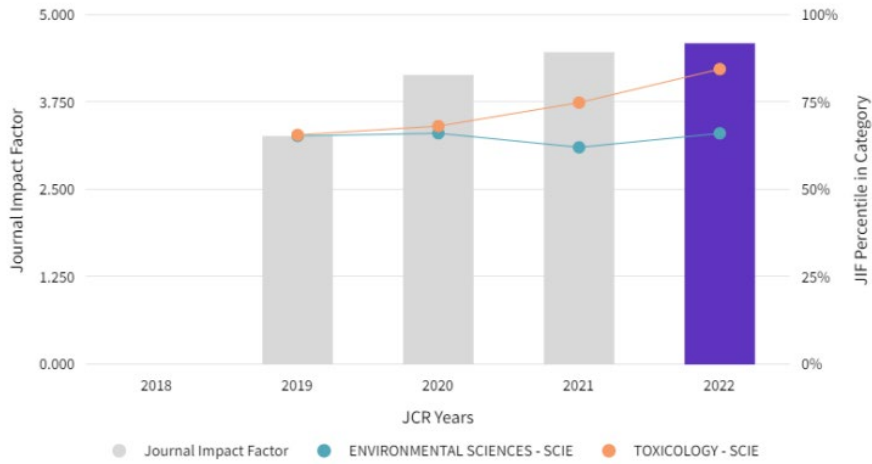
Received: 24 February 2023 / Revised: 11 March 2023 / Accepted: 14 March 2023 / Published: 17 March 2023

(This article belongs to the Special Issue Phytotoxicity of Heavy Metals in Contaminated Soils)

Factor de impacto JCR (2022): 4.6

4.6

2022 Journal Impact Factor



CATEGORY

ENVIRONMENTAL SCIENCES

93/274

JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE
2022	93/274	Q2	66.2

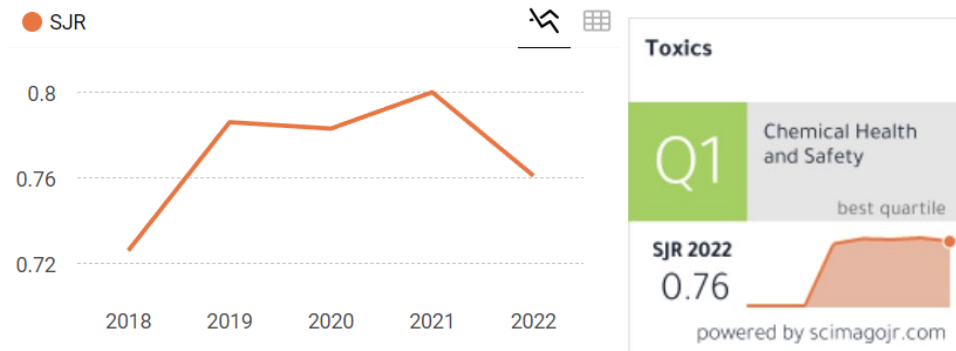
CATEGORY

TOXICOLOGY

15/94

JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE
2022	15/94	Q1	84.6

Factor de impacto SJR (2022): 0.76



Title	Type	↓ SJR	H index	Total Docs. (2022)	Total Docs. (3years)	Total Refs. (2022)	Total Cites (3years)	Citable Docs. (3years)	Cites / Doc. (2years)	Ref. / Doc. (2022)
3 Toxics	journal	0.761 Q1	40	790	549	50880	2560	542	4.48	64.41

Resumen

Se estudió un área minera abandonada de esfalerita ubicada en el suroeste (SW) de la península Ibérica, para evaluar el impacto que tiene la presencia de metal(oid)es en la salud del suelo y del ecosistema.

Para la toma de muestras, se delimitaron cinco zonas: relaves mineros, escombreras, matorral, riparia y dehesa. En las áreas cercanas a las fuentes de contaminación se encontraron niveles críticos totales de plomo (Pb), zinc (Zn), talio (Tl) y cromo (Cr), muy por encima del límite indicativo de problemas de toxicidad. Las concentraciones de Pb-Zn fueron muy elevadas en la zona riparia, alcanzando valores de 5875 mg/kg Pb y 4570 mg/kg Zn. Toda el área de estudio es clasificada como extremadamente contaminada por Tl, con concentraciones superiores a 370 mg/kg en la zona de matorral. La acumulación de Cr se produjo principalmente en zonas alejadas de las escombreras, con niveles de hasta 240 mg/kg en la dehesa. En la zona de estudio, se encontraron varias plantas creciendo exuberantemente a pesar de la contaminación.

El elevado contenido de metal(oid)es en el área de estudio es la causa de una disminución significativa de los servicios ecosistémicos, haciendo que los suelos sean inseguros para la producción de alimentos y agua, por lo que se recomienda la implementación de un programa de descontaminación, postulando la especie *Retama sphaerocarpa*, presente en las zonas de relaves mineros, matorral, riparia y dehesa, para su uso en fitorremediación.

Article

Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal

María González-Morales , M^a Ángeles Rodríguez-González and Luis Fernández-Pozo *

Environmental Resources Analysis (ARAM) Research Group, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

* Correspondence: luferpo@unex.es

Abstract: An abandoned sphalerite mining area in the southwest (SW) of the Iberian Peninsula was studied to evaluate the impact that the presence of metal(loid)s has on soil and ecosystem health. Five zones were delimited: sludge, dump, scrubland, riparian zone, and dehesa. Critical total levels of lead (Pb), zinc (Zn), thallium (Tl), and chromium (Cr), well above the limit indicative of toxicity problems, were found in the areas close to the sources of contamination. Pb-Zn concentrations were very high in the riparian zone, reaching values of 5875 mg/kg Pb and 4570 mg/kg Zn. The whole area is classifiable as extremely contaminated with Tl, with concentrations above 370 mg/kg in the scrubland. Cr accumulation mainly occurred in areas away from the dump, with levels up to 240 mg/kg in the dehesa. In the study area, several plants were found growing luxuriantly despite the contamination. The measured metal(loid)s content is the cause of a significant decrease in ecosystem services, resulting in unsafe soils for food and water production, so the implementation of a decontamination program is advisable. The plant species *Retama sphaerocarpa*, present in the sludge, scrubland, riparian zone, and dehesa, is postulated as suitable for use in phytoremediation.

Keywords: sphalerite; mining sludge; metal(loid)s; accumulation; *Retama sphaerocarpa*; phytoremediation



Citation: González-Morales, M.; Rodríguez-González, M.Á.; Fernández-Pozo, L. Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal. *Toxics* **2023**, *11*, 275. <https://doi.org/10.3390/toxics11030275>

Academic Editors: Ana Romero Freire, Manuel Sierra Aragón, Hao Qiu and Er kai He

Received: 24 February 2023

Revised: 11 March 2023

Accepted: 14 March 2023

Published: 17 March 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Mining has been the economic and social engine of much of the Iberian Peninsula since historical times. However, the decline and abandonment of metal mining from the mid-19th century to the mid-20th century has led to a significant amount of waste being accumulated in dumps and sludge [1]. The inadequate or non-management of these waste materials makes these areas and their surroundings potentially areas of point and/or diffuse pollution [2,3] due to wastewater discharge, acid seepage and emission into the atmosphere of highly particulate materials [4,5], resulting in high anthropogenic pollution [6].

Most metal(loid)s are considered problematic in terms of environmental contamination and toxicity [7–9]. Some are biologically essential (manganese (Mn), zinc (Zn), chromium (Cr) or copper (Cu)), and both a deficiency and excess of these can lead to physiological alterations [10,11]. Others such as lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg), antimony (Sb) have no known biological function and can be highly toxic to ecosystems and human health [12,13] even at low concentrations [14,15] (Supplementary Material: Table S1 [16–26]), with the main routes of exposure being inhalation, ingestion and dermal absorption [27].

Lead-Zinc mining is a source of highly toxic metal(loid)s pollution [28], including pollution from arsenic (As), Sb, thallium (Tl), Cd, Hg, Cu, Cr, nickel (Ni), silver (Ag) [29–33]. Lead (Pb) is one of the most abundant and ubiquitous toxic metals associated with mining operations [34]; it is highly persistent in soils [35] and detrimental to human and ecosystem health [36]. In humans, it affects the nervous and circulatory systems and skeletal development and causes endocrine and immune disorders and impaired intellectual development in children [37]. The presence of Zn in soil can alter the enzymatic activities of soil microorganisms, limit the decomposition of organic matter and reduce soil fertility [38,39], but it

can be a useful microelement if present in wild plants such as some species of the genus *Aegilops* L., progenitors of cultivated wheat [40]. Elevated levels in the body are associated with tumors, respiratory problems and physiological or pathological alterations [41,42]. The release of Tl into the environment occurs both naturally and anthropogenically, with higher concentrations in the vicinity of metal smelters and coal combustion facilities or in the alteration of sphalerite mineral deposits [43]. Since it is a toxic metal for organisms [44], it is important to monitor its levels in the vicinity of abandoned sulfide ore deposits, where tailings may persist for years.

Assessing the degree of contamination of an environment and the mobility patterns of toxic elements present is vital to establish the risks of dispersion of contaminants through the ecosystem and, when these risks are known, to allow sludge slope stabilization or soil remediation and encapsulation to be undertaken [45,46]. This study refers to various techniques are referred: (i) the formation of a hardpan to facilitate both geochemical reactions and the precipitation of secondary minerals to increase the physical and chemical stability of the sludge [47,48]; (ii) revegetation to reduce water and wind erosion and physically stabilize the sludge [49]; (iii) the application of carbonation and cementation techniques to achieve the physical stabilization and immobilization of released metals [50–52] and (iv) the addition of organics, including biochar, compost, biosolids, and organic-rich sludge, to achieve phytostabilization and remediation through the formation of technosols [53–58].

Ecosystem Services refer to the resources provided by the ecosystem; they are the multitude of benefits that nature provides to society. It is therefore very complicated to quantify ecosystem services. In fact, there are many studies that try to establish an economic value for these benefits or for their absence or deterioration [59] through the involvement of specific professional figures in different fields [60]. In this sense, concepts such as soil security try to focus on the fact that the deterioration of the soil resource, because of pollution for example, exerts a negative influence on the ecosystem services of provision, regulation, support or culture [61].

Soil is the main provider of ecosystem services for human survival and environmental maintenance [62]. Among the ecosystem services it provides are agricultural and forest production, protection against erosion and/or flooding, water storage, and atmospheric carbon and nitrogen fixation [63]. These services include hydrological, geochemical and geomorphological processes which are essential for the sustainability of the system [64]. In addition, soil supports all terrestrial life and offers functions that provide environmental goods and services that regulate natural habitat and determine the availability of resources for life, such as food production and water quality [65]. Soil functioning, in terms of its ability to maintain or improve plant productivity and health, as well as its own productivity and health and water quality [62], depends on proper management, as well-preserved soil [66] contributes to a secure food supply [67]. Food security is based on three pillars: availability, access and use, and the final pillar requires, among other factors, the absence of contamination [68].

The Azuaga–Berlanga mining complex, located in the southwest (SW) of the Iberian Peninsula, occupies an area of approximately 100 km², and is the site of an important mining industry that was in operation from the second half of the 19th century until the first half of the 20th century, at which time the facilities were abandoned without any measures to protect human health or ecosystems being adopted. There is a high Pb content in soils near the main town of the mining complex, Azuaga, although there is a lack of other studies related to this problem [69,70].

In this work, the impact of the abandonment of a specific mining operation on soil ecosystem services was evaluated. For this purpose, the concentrations of metal(loid)s (Pb, Zn, Sb, As, Cr and Tl) present in the environment of a former sphalerite (ZnS) mine were studied. The main current land uses were determined and the physicochemical characteristics of the soils, the composition of mining wastes and their geographic distribution over the territory were analyzed to model the origin and distribution of contamination

and its impact on vegetation and aquifers. The final objective is to provide tools for the management of abandoned and highly contaminated mining areas.

2. Materials and Methods

2.1. The Study Area

The study area is in the mining complex called Azuaga–Berlanga in Extremadura in the SW Iberian Peninsula, which includes more than 200 sites of mining operations. The company that carried out the mining was “Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya”, which closed all its facilities in the middle of the 20th century. The particular area studied is the area surrounding the San Rafael mine as this is one of the most important Pb-Zn deposits (Figure 1).

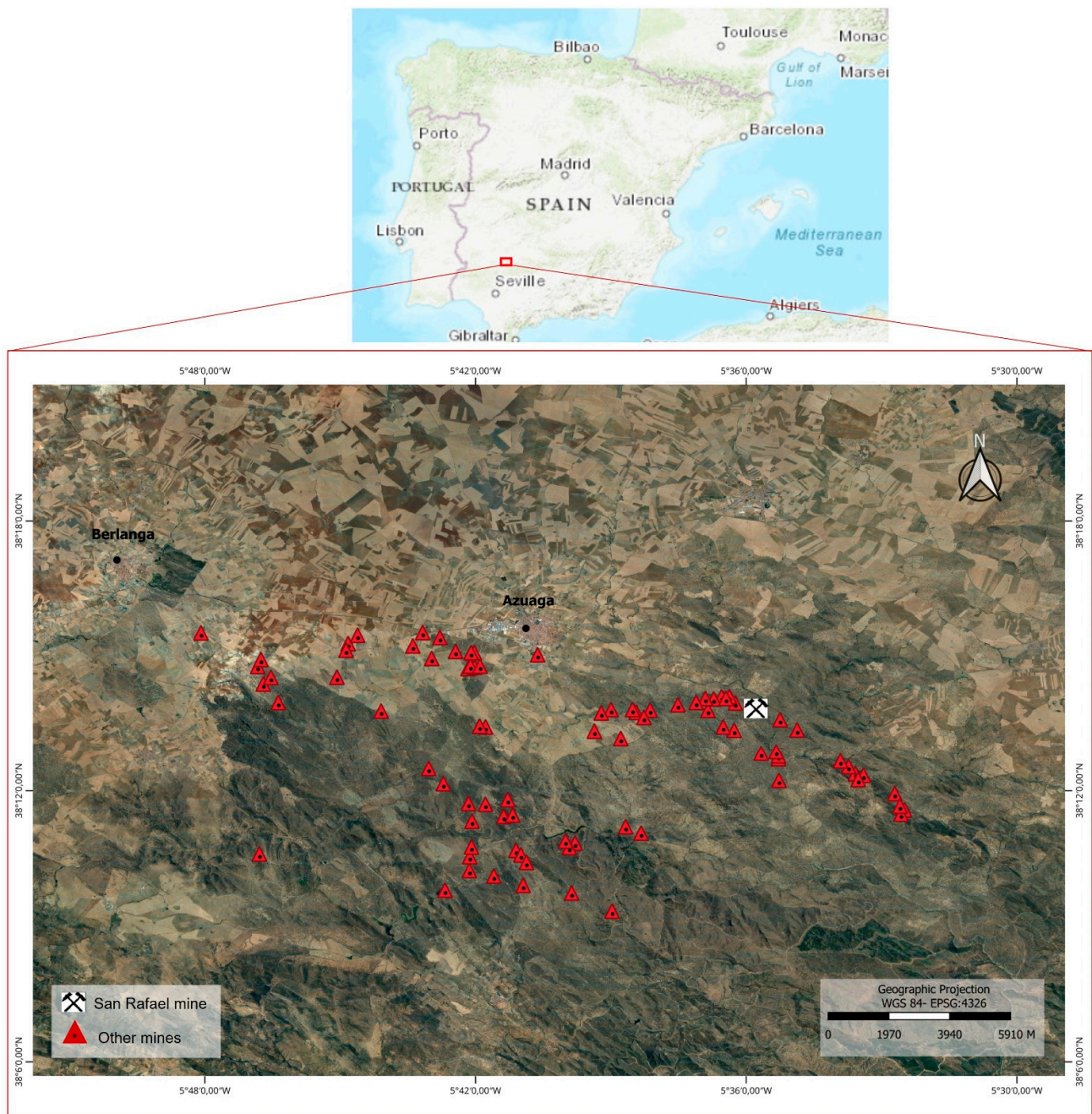


Figure 1. Location of the San Rafael mine (Azuaga, Spain).

The deposit is located south of the Azuaga fault and consists of sandy phyllites with quartzite and greywacke intercalations. It shows hypabyssal mineralization associated with the Lower-Middle Cambrian, whose paragenesis consists of sphalerite (ZnS), galena (PbS), pyrite (FeS), and chalcopyrite (CuFeS), as well as trace minerals which are potentially toxic (Cu or Tl) and quartz and calcite gangue.

The San Rafael mine lies within a small 32-hectare hydrographic basin that defines the study area. Two seasonal streams run through it and flow into the Bembézar River. Today, the remains of constructions—pits, shafts, offices—important tailings dumps, and the mining tailings platform are preserved (Supplementary Material: Figures S1–S4).

The environment of the mine is an agrosilvopastoral system that in its mature stage is a sclerophyllous forest in the mesomediterranea luso-extremadurensis silicícola holm oak (*Quercus rotundifolia*) (*Pyro bourgaeanae*—*Querceto rotundifoliae sigmetum*) series, which, as a consequence of the mining activity has given way to oligotrophic terrophytic grasslands and broom, while vallicares and juncales appear in the areas surrounding the seasonal streams [71–73].

Five areas were delimited for the study: mining sludge, dump, shrubland, riparian zone, and dehesa (Figure 2).



Figure 2. General map of the study area and sampling points: (1) mining sludge, (2) dump, (3) shrubland, (4) riparian zone and (5) dehesa.

The mining sludge, corresponding to the mine's sludge disposal site, comprises a deposit of fine and coarse waste which occupies an area of 2 ha, where the slopes are steeper than 30%. The dump area (3 ha) consists of inert materials deriving from the mine's solid gangue dump, with a slope of around 5%. The shrubland (4 ha) is a Mediterranean shrub formation, essentially formed by *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss. The riparian zone (3.5 ha) is the vegetation present along the seasonal streams that run through the study area. Finally, the most extensive area (19.5 ha) is the dehesa, which comprises low-tree-density, managed oak woodland with little associated scrub which is put to agrosilvopastoral use based on extensive livestock farming and hunting activities (Figure 2). The dominant soils are Eutric

Regosols [74], with a low organic matter content and a light texture. The relief presents a slightly eastwards-sloping topography.

The region has a Mediterranean climate with Atlantic influence, low rainfall (average 514 mm/yr.), and marked thermal variations between winter and summer (8 °C and 26 °C). Winters are short, but with intense frosts. Spring and autumn temperatures are mild. Annual evapotranspiration is 884 mm, so that the area's aridity index corresponds to dry subhumid [75].

2.2. Sampling

Dump (3), soil (37), mining sludge (3), and vegetation (163) samples were taken. Soil and mining sludge samples were taken in the first 30 cm with an auger, and dried at room temperature, sieved at 2 mm and ground and sieved at 0.25 mm. Around these samples, in a radius of 5 m, the aerial part of the predominant vegetation in that area was collected and three vegetation habit categories were differentiated—tree, shrub, and grass. In the laboratory, the vegetation was washed with distilled water and dried in an oven at 60 °C, then ground and sieved to 0.25 mm. Soil and vegetation samples were also collected in an area far from the mining site, located 5 km to the E of the study area, with identical pedo-environmental characteristics, but free of contamination. These samples were taken as a control.

2.3. Mineralogical Characterization of Dump and Soils

The mineralogical composition of the dump and soils was determined by X-ray diffraction (XRD) using the disordered crystalline powder method. The diffractograms were recorded on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer. Copper $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) was used, scanning the 2θ angular range from 5° to 70°.

2.4. Physicochemical Characterization of Dump, Soils, Plant Tissues, and Mining Sludge

Only the bulk density was determined in soils in the field [76]. The rest of the analytical parameters were determined in soils and mining sludge. pH [77] and electrical conductivity [78] were found using a Hach sensION™ + pH3 Lab Meter and a Hanna model HI99301 conductivity meter, respectively. The carbonate content was determined using a Bernard calcimeter [79]. Organic carbon was determined by dry combustion −950 °C- with oxygen in a TruSpec Micro (LECO) macro-sample elemental analysis instrument. Cation exchange capacity (CEC) was determined by saturation with ammonium, removal of the excess, and later substitution with ammonium [80]. The texture was determined using the Bouyoucos method [81]. To determine the total metal(loid)s in soil, plant tissues, and the water soluble fraction, the samples were sieved at 0.25 mm and analyzed by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) after digestion with HCl and HNO₃ in a microwave oven [82], using an Agilent Tech model 7900 system. Since this method is not intended to accomplish total decomposition of the sample, the extracted analyte concentrations of the dump, soils, and mining sludge may not reflect the total content in the sample. Hydraulic conductivity in dump and mining sludge was determined using a laboratory permeameter and applying Darcy's law [83], as was the content of metal(loid)s in the leachate.

2.5. Data Analysis

2.5.1. Soil Accumulation Index

The geoaccumulation index (I_{geo}) [84], used to quantify the level of a soil's heavy metal contamination is

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right), \quad (1)$$

where:

C_n is the concentration (mg/kg) of metal in the soil, and B_n is the geochemical background for the metal [85]. The values are classified as follows: $I_{geo} \leq 0$ uncontaminated; $0 < I_{geo} \leq 1$ uncontaminated to moderately contaminated; $1 < I_{geo} \leq 2$ moderately contami-

nated; $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ moderately to heavily contaminated; $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ heavily contaminated; $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ heavily to extremely contaminated; $I_{\text{geo}} > 5$ extremely contaminated.

2.5.2. Generic Reference Levels

In the Extremadura Region, the threshold concentrations from which the contaminants cause damage to human or ecosystem health are set in accordance with the values given in the current legislation on soils [86]. These are termed the “Generic Reference Levels” (henceforth NGR, to use the legislation’s Spanish acronym). However, in the case of some heavy metals (Tl) the NGR value is not covered by regional legislation, and for these we have used the Canadian Environmental Quality Guideline [87].

2.5.3. Spatial Distribution of the Contamination

From the I_{geo} data, the spatial distribution of the contamination was modeled using ArcGIS software. A semivariogram of the data was constructed, followed by ordinary kriging [88,89]. Maps were constructed using ArcMap v. 10.7.1 [90].

2.5.4. Statistics Analysis

The descriptive statistical study and the correlation factor analysis for the elaboration of a principal component matrix, with Varimax rotation and Kaiser normalization, was carried out using SPSS Statistics v.23 software. Data tabulation and basic calculations of means, standard deviations and proportions were performed using Excel software [79].

2.5.5. Bioaccumulation Factor (BF)

Using the bioaccumulation factor (BF), which is the ratio of metal(loid) concentration in the plant (mg/kg) to the water soluble metal(loid) concentration in the soil (mg/kg) [91], the soluble Pb, Zn, Sb, As, Cr, and Tl content in soils was used to estimate the ability of the plant species to accumulate these elements.

2.5.6. Vegetal Cover

The data on the determination of the vegetation cover were obtained from LIDAR information from the CNIG (National Center for Geographic Information), 2nd coverage 2015-present [92]. QGIS 3.22.12 software was used [93].

3. Results

Mineralogical analysis of the dump mainly revealed the presence of quartz (SiO_2); alkali feldspars (orthoclase, sanidine, and albite); and small amounts of calcite (CaCO_3). Valentinite (Sb_2O_3), galena (PbS), and iron-rich sphalerite (ZnFeS) were also detected, as well as secondary products of these minerals, such as cerussite (PbCO_3), litharge (PbO), and wurtzite (ZnS). The mineralogy of the soils is mainly quartz, feldspars (orthoclase, sanidine, and albite) and various clay minerals (illite, muscovite, and chlorite).

The predominant soil type is Eutric Regosol. In none of the areas studied did the bulk density (BD) indicate any risk of compaction (Table 1). The soils and sludges have a pH close to neutral, especially those near the dump. Organic carbon contents were low to medium (6.13–21.70 g/kg), corresponding to what is usually found in nearby uncontaminated soils [94]. The soils have a loamy texture with the sand fraction being predominant, a low Cation Exchange Capacity (CEC), and electrical conductivity (Ce) since none of the study areas present significant salt content (Supplementary Material: Table S2). The carbonates content is minimal except in the scrubland zone, where it exceeds 4%. Finally, the hydraulic conductivity (k) in the sludge and dump is 9.9×10^{-7} m/s and 9.9×10^{-6} m/s, respectively.

Table 1. Physical—chemical characteristics of the soils and sludge collected at the San Rafael mine. Mining sludge (n = 3), shrubland (n = 4), riparian (n = 12), dehesa (n = 21), control (n = 3).

Zone	BD (Mg/m ³)	pH	EC (dS/m)	Carbonate (gr/kg)	Organic C (gr/kg)	CEC (Cmol/kg)	Texture
Mining sludge	-	6.7 ± 0.2	0.60 ± 0.05	12.9 ± 4.8	6.13 ± 0.48	1.06 ± 0.08	Silt loam
Shrubland	1.34 ± 0.09	6.6 ± 1.1	0.10 ± 0.01	38.3 ± 23.3	21.70 ± 5.08	9.29 ± 0.19	Loam
Riparian	0.92 ± 0.12	6.3 ± 0.3	0.20 ± 0.02	10.9 ± 2.8	21.27 ± 6.93	12.83 ± 2.88	Sandy loam
Dehesa	1.37 ± 0.22	5.9 ± 0.5	0.10 ± 0.01	19.6 ± 9.5	15.16 ± 2.70	9.95 ± 2.40	Sandy loam
Control	1.93 ± 0.66	6.51 ± 0.26	0.10 ± 0.01	-	8.53 ± 1.79	12.51 ± 1.74	Sandy loam

BD: Bulk density; EC: Electrical conductivity; CEC: Cation exchange capacity.

Table 2 shows the metal(loid)s that presented significant concentrations, showing a large variability.

Table 2. Average concentration of metal(loid)s in mining sludge, soils, and leachates. Mining sludge (n = 3), shrubland (n = 4), riparian (n = 12), dehesa (n = 21), control (n = 3).

Zone	Pb	Zn	Sb	As	Cr	Tl	Fe	Cd
	mg/kg							
Mining sludge	11,740 ± 6578	12,853 ± 5005	27 ± 4	11 ± 1	38 ± 1	177 ± 75	33,214 ± 1748	2 ± 1
Shrubland	1903 ± 2677	782 ± 345	2 ± 2	32 ± 22	141 ± 21	374 ± 76	72,817 ± 6650	n.d.*
Riparian	5875 ± 5522	4570 ± 4008	22 ± 25	14 ± 3	190 ± 91	276 ± 58	68,976 ± 9322	n.d.*
Dehesa	390 ± 342	781 ± 631	2 ± 2	31 ± 50	240 ± 128	258 ± 73	70,498 ± 10,834	n.d.*
Control	22 ± 1	126 ± 8	n.d.*	5 ± 1	352 ± 247	182 ± 15	81,420 ± 4416	n.d.*
Leached	µg/L							
Mining sludge	163.1 ± 26.4	454.2 ± 353.3	2.5 ± 0.3	n.d.*	2.5 ± 0.6	-	537.6 ± 48.5	15.8 ± 1.7
Dump	5.4 ± 1.8	155.3 ± 4.5	n.d.*	n.d.*	n.d.*	-	n.d.*	n.d.*

(*) n.d.: Not detected.

Figure 3 shows a comparison of the metal(loid) concentrations with the applicable NGR in each case. For the assignment of the corresponding NGRs, the sludge is considered to be an industrial-use zone, the scrubland and riparian zone are considered to be ecosystems, and the dehesa and control zones, since they are dedicated to tillage, livestock, and/or hunting activities, are considered to be other use zones. The highest concentrations of Pb and Zn are found in the sludge, with much lower values being found in the scrubland and dehesa. Although Sb follows the same pattern, its concentrations are much lower. However, the behavior of As and Cr is the opposite, with the highest concentrations being found at the points farthest from the sludge, with Cr concentrations being higher than those of As. The Tl content is very high in all zones. The samples corresponding to the control zone show low concentrations of all the metal(loid)s studied except for Cr and Tl.

Principal Component Analysis (PCA) of the elements established two principal components with values explaining more than 80% of the variation. The first includes Cd, Zn, Pb, iron (Fe), and Sb and the second As and Tl.

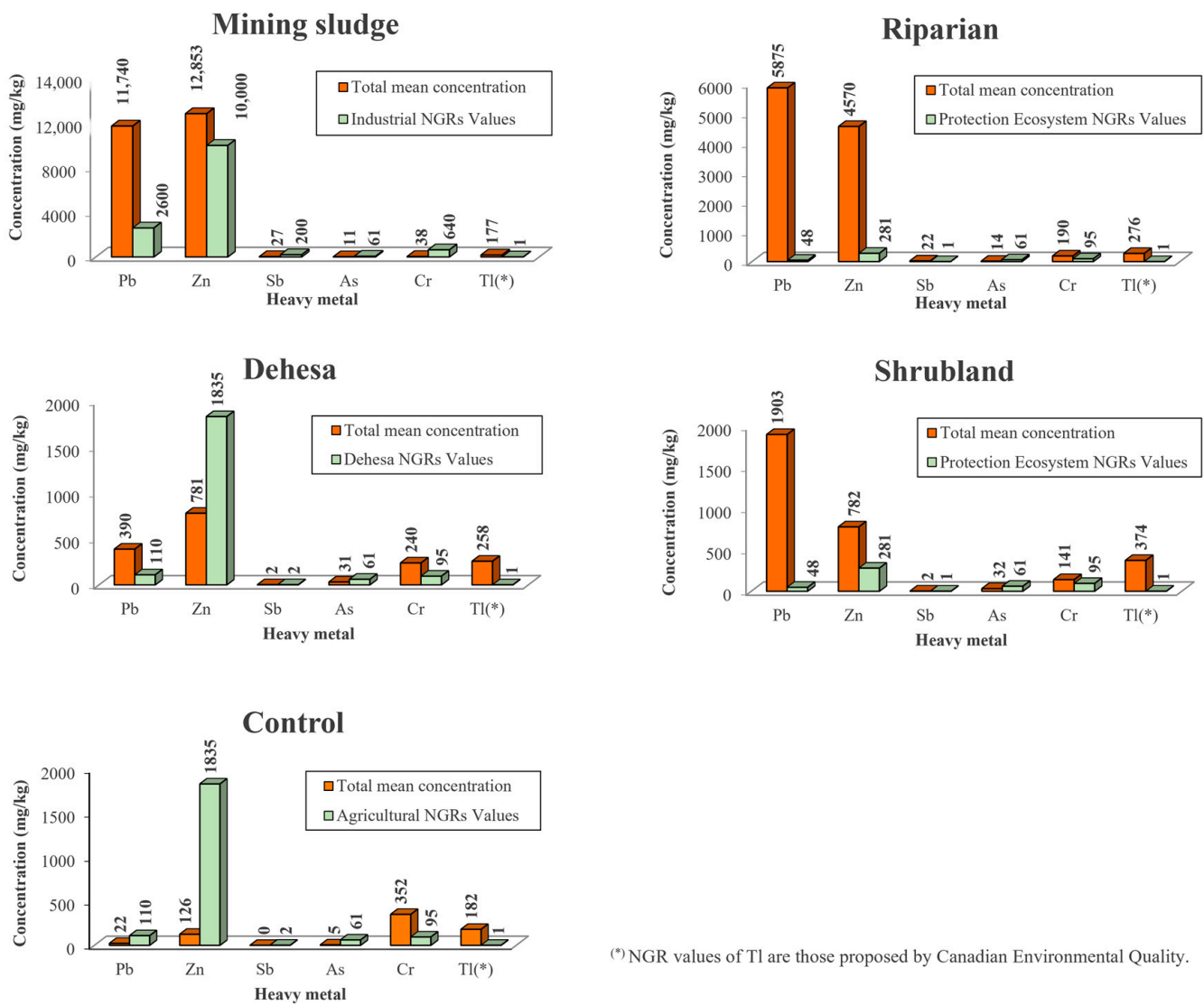


Figure 3. Total mean concentrations of the metals studied versus values for the NGR (Generic Reference Levels) in each of the zones. Mining sludge (n = 3), shrubland (n = 4), riparian (n = 12), dehesa (n = 21), control (n = 3).

3.1. Spatial Distribution of the Contamination

There are very wide variations in I_{geo} (Figure 4); the spatial distribution suggests contamination by Tl, Pb, and Zn throughout the study area. Thallium contamination is extreme, and lead and zinc contamination is extreme in the sludge (1), dump (2), and towards the east of the riparian zone (4).

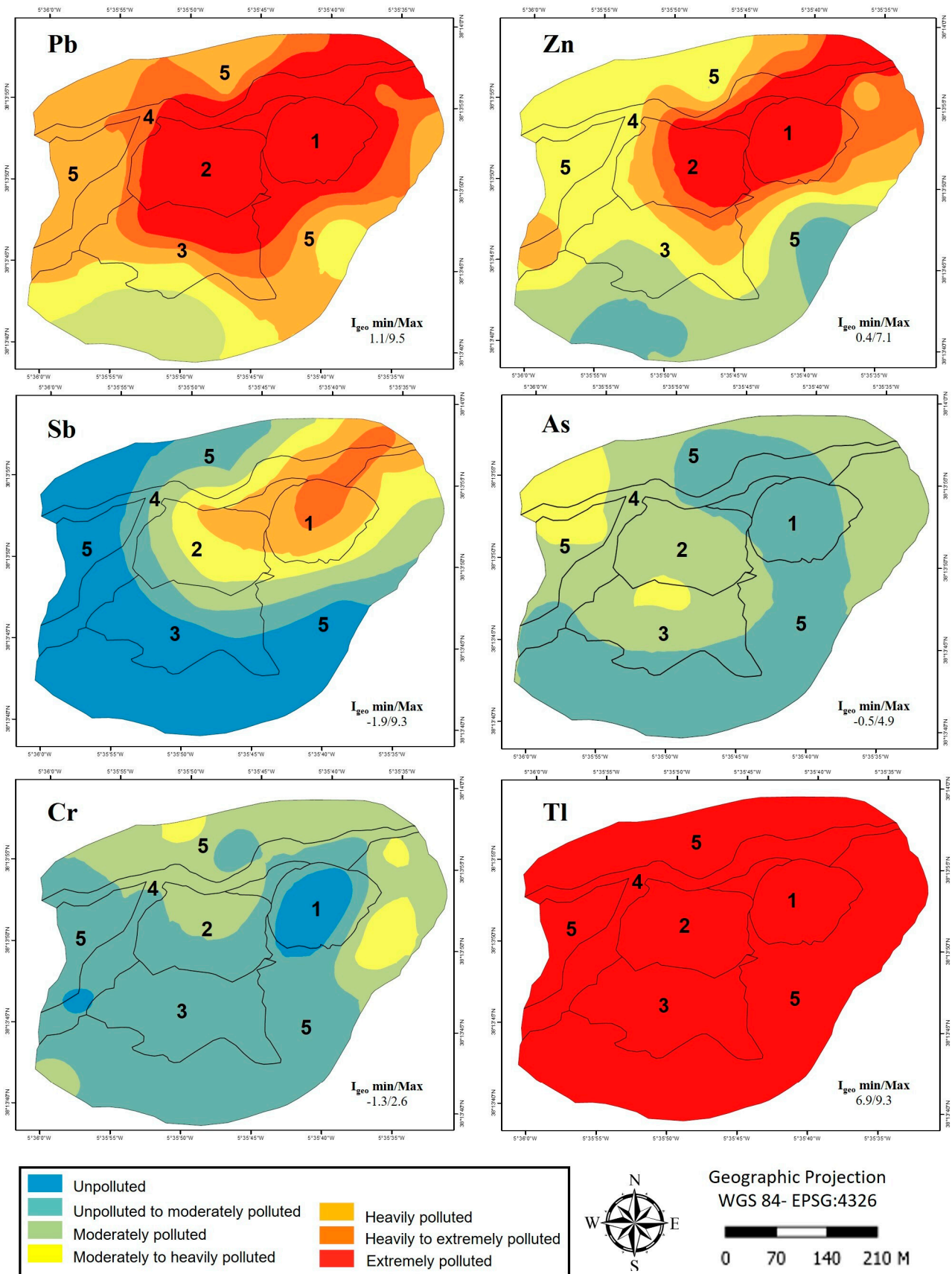


Figure 4. Pollution distribution according to the I_{geo} in the study area: (1) mining sludge, (2) dump, (3) shrubland, (4) riparian zone, and (5) dehesa. Soil (n = 37).

3.2. Vegetation

Figure 5 shows the vegetation cover in our study area, highlighting a ground cover of around 80% in the dehesa, mainly due to the presence of trees. In the rest of the formations the vegetation cover is scarce, with values between 5 and 11% in the riparian and shrubland formations. The vegetation present in the delimited zones of our study area presents moderate to high contents of the analyzed metal(loid)s (Figure 6).

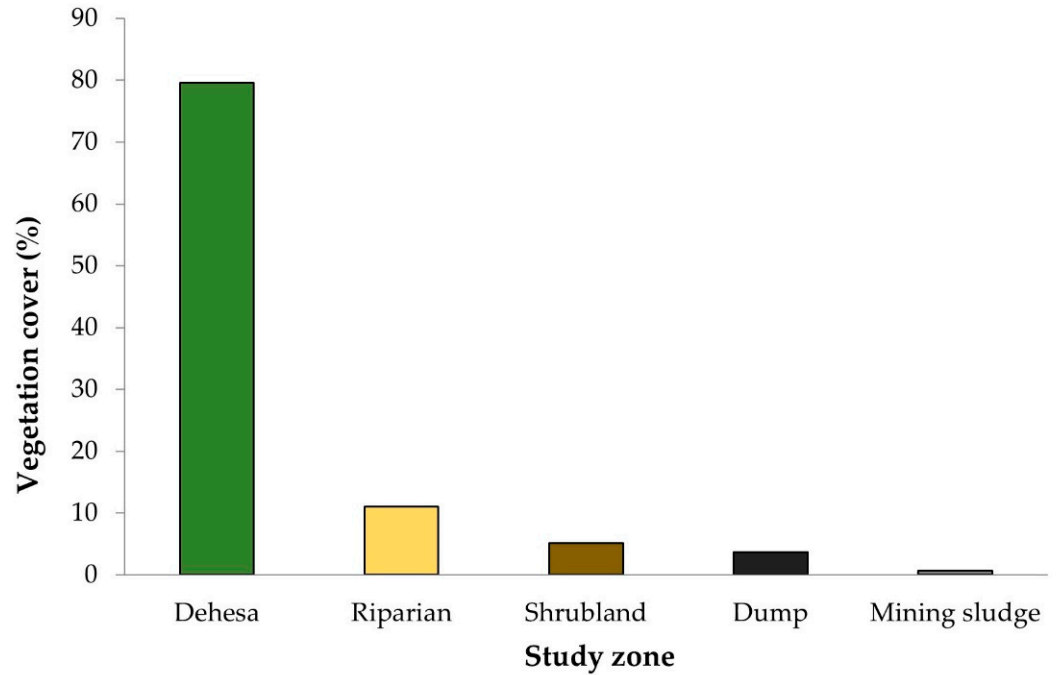


Figure 5: Vegetation cover.

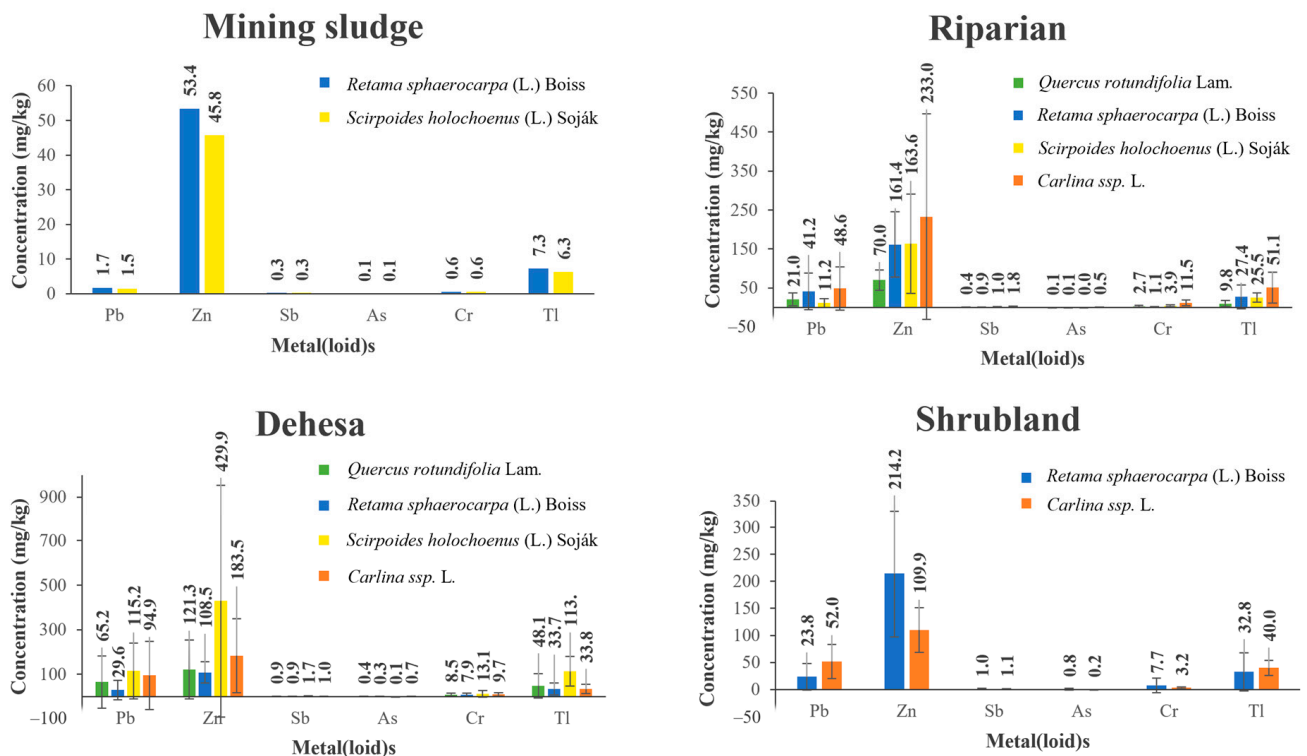


Figure 6. Average concentration of metal(loid)s in vegetation. Mining sludge (n = 4), riparian (n = 29), dehesa (n = 49), shrubland (n = 8).

Table 3 shows the bioaccumulation factor (BF) in each of these zones. Thallium (Tl) presents a very high BF in all the plant species present; Cr and Pb in *Q. rotundifolia* Lam.; Cr and Zn in *R. sphaerocarpa* (L.) Boiss, and Cr, Pb and Zn in *S. holochoenus* (L.) Soják and *Carlina* ssp.

Table 3. Bioaccumulation factor. Mining sludge (n = 4), riparian (n = 29), dehesa (n = 49), shrubland (n = 8).

Mining Sludge	<i>Quercus rotundifolia</i> Lam.	<i>Retama sphaerocarpa</i> (L.) Boiss	<i>Scirpoides holochoenus</i> (L.) Soják	<i>Carlina</i> ssp. L.
Pb	-	0.00	0.00	-
Zn	-	0.02	0.01	-
Sb	-	0.03	0.03	-
As	-	0.02	0.02	-
Cr	-	2.18	2.18	-
Tl	-	4.20	3.62	-
Shrubland				
Pb	-	0.30	-	0.66
Zn	-	2.32	-	1.19
Sb	-	0.08	-	0.08
As	-	0.04	-	0.01
Cr	-	2.91	-	1.21
Tl	-	504.62	-	615.38
Riparian				
Pb	0.01	0.02	0.01	0.03
Zn	0.01	0.03	0.03	0.04
Sb	0.02	0.04	0.05	0.09
As	0.00	0.00	0.00	0.02
Cr	0.61	0.25	0.89	2.62
Tl	49.41	138.15	128.57	257.65
Dehesa				
Pb	1.84	0.84	3.26	2.69
Zn	0.83	0.74	2.93	1.25
Sb	0.11	0.11	0.21	0.12
As	0.03	0.02	0.01	0.04
Cr	2.53	2.35	3.90	2.89
Tl	890.74	624.07	2103.70	625.93

4. Discussion

The soil characteristics of the study area coincide with those reported in previous works in the area [94–96]. Hydraulic conductivity (k) coupled with the low CEC (12.7 Cmol/kg), together with the characteristics of the sludge and soils, indicate a higher concentration of metal(loid)s in the leachates generated in the sludge; however that high concentration of metal(loid)s in the leachates would not modify particle aggregation or soil structure [97]. The low CEC may be due both to the low colloid content of the soil and to the nature of the clay minerals present (chlorite and illite). A similar situation occurs in soils developed under similar environmental conditions [94]. It should also be noted that the edaphic parameters analyzed did not differ between the study area and the control area, only the metal(loid) content differed (Tables 1 and 2).

The weakly acidic character and low carbonates, CEC, and colloid content of the soils favor the mobility of contaminant elements [97]. It has been shown [98,99] that the accumulation of metal(loid)s in a soil is controlled by processes such as adsorption, sorption, and/or complexation in colloids (clay minerals, iron, and/or manganese oxides, and organic matter) as well as by co-precipitation with other elements.

Eutric Regosols are poorly developed soils, either due to little alteration of the original material or to intense degradation because of erosive processes and, in these cases, contam-

ination processes can cause more damage to the ecosystem services of the territory because of diffuse contamination, a conclusion that agrees with other studies [100].

The correlation between elements provides important information on their origin and dispersion [101]. In our case, Pb, Sb, Zn, and Cd show a correlation index higher than 90%. This high significance, together with the results obtained in the PCA, indicates that these elements have the same origin and/or dispersion pathway (Supplementary Material: Tables S3–S5 and Figure S5).

The wide range of minority elements and trace elements that always accompany Pb-Zn deposits have been leached and transported by water. The percolation study conducted shows that the leachate from the sludges, consisting of very fine-grained residues with very slow k , contributes large amounts of metal(loid)s (Table 2).

The absence of Pb-Zn in the mineralogical study of the soils is indicative of strong chemical weathering of the sphalerite and galena mining residues. The wide range of minority and trace elements that always accompany these Pb-Zn deposits were leached and transported by water, hence the significant concentrations of Pb, Zn, Fe, Sb, Cr, and Tl, with Zn, Pb, and Tl being the most abundant in the vicinity of the mine.

The highest concentrations of Tl were detected in the scrubland, decreasing towards lower topographic levels (riparian zone and dehesa). Some authors [102,103] have pointed out that the presence of Tl in a soil is related to its clay content. Maluszynski (2009) [104] suggests that a low organic matter content, an alkaline character, and the presence of illite and chlorite (minerals with a moderate alteration capacity) do not favor strong Tl retention, coinciding with the characteristics of the soils studied.

The halo of Pb and Zn contamination extends in a southwest–northeast direction, around the sludge and dump areas, following the runoff slope of the terrain. The cohesive nature of the sludge materials, together with slopes exceeding 30%, favor erosion and washing towards the seasonal stream. The behavior of Sb is the same, although its concentrations are lower.

The main anthropogenic sources of Pb, Zn, and Tl dispersion are the extraction of metal sulfides and their treatment by flotation, sludge and smelting [104]. In the present case, the main source of Pb-Zn contamination was detected in the dump and sludge areas, although it greatly exceeded the corresponding NGRs in almost all areas. Concentrations in the scrubland, and especially in the riparian zone (120 times higher than the NGR for Pb and 16 times for Zn), are of concern, particularly because these areas follow the course of seasonal streams that flow into the Bembézar river. This river supplies irrigation water to the surrounding agricultural areas and for many years has been used to supply drinking water to nearby towns. The river is dammed and is considered an ecological corridor [105,106]. The high concentration in the riparian zone is attributable to water erosion of the materials by runoff from the dump and sludge. In the dehesa, however, Zn concentration is no longer problematic.

The Pb-Zn levels found at the San Rafael mine are higher than those referred to in the literature for other abandoned mining areas within the Azuaga–Berlanga formation: 21–3275 mg/kg [69] or 42–179 mg/kg Pb and 63–156 mg/kg Zn [70]. Values reported for a pyrite deposit located in southern Portugal were 38–3500 mg/kg Pb and 39–945 mg/kg Zn [107]; in a Pb-Zn mining area in northern Morocco in 1935 values were mg/kg Pb and 47 mg/kg Zn [108]. Values higher than those obtained in the present study have only been described for a Pb-Zn mine dump in southern Poland, where concentrations of 32,193–11,9147 mg/kg Pb and 17,331–67,763 mg/kg Zn were found [108]. Although Pb-Zn concentrations in the works cited are lower than those described by us, this may be because there are no sludge deposits in the study area of those works, with the exception of the area in southern Poland [109].

Thallium levels were high regardless of the area studied and proximity to the source of contamination. According to the I_{geo} values, the whole study area is extremely polluted, greatly exceeding the NGR in all zones, with the lowest levels relating to the dehesa. These values are higher than those reported in the mining waste areas, where Tl concentrations of

35–513 mg/kg are reached [109]. The fact that Tl is distributed throughout our study area makes us suspect its presence is due to a continuous process of diffuse contamination, either by alteration of sphalerite [110] or as an emission in coal combustion in power plants [111]. The dumps and sludges which are present, as well as the operation of a coal-fired power plant from 1976 to 2020 within 50 km [112] of the study area, may be responsible for the Tl presence in our study area. A similar situation is reported by other authors [113]. Despite its toxicity, Tl is not very mobile, and although in this work the speciation of the elements present has not been studied, it is likely that the chemical species involved is Tl (I) since it has been detected (data not published) by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) at a wavelength of 323 nm.

The concentration of Cr exceeds the NGR in all areas, with the dehesa being the most contaminated, and the consequent deterioration and damage to activities being due to the agricultural activity that takes place there since the use of agrochemicals has been shown to be the reason for the presence of Cr in agricultural soils [114].

According to the applicable legislation, the soils in the study area are contaminated by Pb, Zn, Cr, and Tl since the concentrations of these metals exceed the NGR in all cases. However, this statement should be interpreted with some caution since the regulations only consider the total concentrations of these metals, ignoring attributes such as their speciation, bioavailability, and mobility that can lead to overestimating or even underestimating the risk.

The abandonment of mining activity has caused pollution of the environment, as evidenced by the I_{geo} . This pollution has been accentuated by the pedo-environmental characteristics of the territory and by the lack of any protective measures, with runoff being the main cause of the spread of pollution.

The source of the contamination is the sludge and the dump. As can be seen in Figure 2, vegetation cover is almost non-existent (3.6% and 0.7% in the dump and sludge, respectively) and this low cover means that there is a maximum contribution of toxic elements to the rest of the areas. This situation leads to the degradation of soil health and, therefore, has a negative impact on its ecosystem services. These services are unsafe for food and water production. Nevertheless, plant communities have flourished throughout the area (Table 4), suggesting the need for their further study.

Table 4. Number of plant species found around the sampling points by habit and by zone.

Zone	Tree	Shrub	Grass	Total
Mining sludge	0	1	2	3
Dump	0	0	1	1
Shrubland	1	1	5	7
Riparian	1	4	10	15
Dehesa	1	2	10	13
Control	1	1	1	3
Total	1	5	13	

The high concentrations of Pb, Zn, and Tl found imply a significant risk to the health of the ecosystem since vegetation does not absorb and accumulate these metals randomly but selectively, as natural vegetation responds to the types and quantities of contaminants [115] thus increasing the risk of them being incorporated in the trophic chain. In this way, the metals could concentrate in organisms. Vegetation cover is high in the dehesa, close to 80%, although this is mainly due to the presence of trees. In the riparian zone and, above all, in the scrubland, the vegetation cover is scarce.

The results have allowed us to quantify and model the processes derived from the current situation and this can serve as a guide for the development of reclamation programs for abandoned mining areas.

The high concentration of Tl in all areas, and in turn in all vegetation, will require further study, as it is surprising that all plants show high or extremely high BF. As indi-

cated, possible diffuse contamination by deposition from coal burning could influence the presence of Tl in the vegetation.

As for the rest of the elements and the vegetation in the different established areas, *Q. rotundifolia* Lam., *R. sphaerocarpa* (L.) Boiss, *S. holochoenus* (L.) Soják, and *Carlina* ssp. L. not only resist the present contamination, but also present phytoextraction capacity, evidenced by the BF. *Carlina* ssp. is a nitrophilous annual species that often occurs in livestock areas due to the feces [116]. *S. holochoenus* (L.) Soják requires humid environments to grow, hence it being primarily present in riparian formations, and less frequently present in scrublands. *R. sphaerocarpa* (L.) Boiss is a legume which grows in a Mediterranean climate and which has a deep root system [117] and N-fixing capacity due to symbiosis with rhizobia nodules in its root system. It is able to colonize surfaces subjected to high environmental stress [118]. These circumstances motivate us to propose *R. sphaerocarpa* (L.) Boiss phytoextraction or phytostabilization of the studied metal(loid)s, especially Cr and Zn.

The strategy proposed for soil decontamination and the consequent recovery of ecosystem services is the stabilization of the sludge and dump, since these are the origin of contamination and associated toxicity, especially that due to Pb, Zn, Cr, and Tl. Subsequently, revegetation with native vegetation, mainly *S. holochoenus* (L.) Soják in the riparian formation and *R. sphaerocarpa* (L.) Boiss in the other formations, is suggested as a measure for landscape restoration, improvement of the physicochemical properties and decontamination of soils.

5. Conclusions

This study shows the negative impacts of metal(loid)s on ecosystem services and soil security as a result of the dumps and sludge generated by mining activity being abandoned. This is evidenced by indices such as I_{geo} and NGRs, with the water and food supply being the two ecosystem services most heavily affected.

Therefore, it is necessary to implement management programs in mining areas to prevent contamination from entering the food web and to guarantee safe soils for food and water production. These programs should be developed based on an adequate management of the characteristics of both the territory and the source of the contamination and should include (i) soil stabilization for effective erosion control and a reduction in the risk of causing diffuse contamination processes, (ii) protection of water resources, and (iii) establishment of a cover of native vegetation that can act as a phytoremediation agent in the area.

The main source of soil contamination is the high presence of metal(loid)s in the runoff originating from the sludge and dump. The accumulation of metal(loid)s in nearby areas where agricultural, forestry, grazing, and hunting activities take place has adverse effects on both the ecosystem and human health. High concentrations of Pb and Zn are found particularly in the riparian zone, in streams that, although seasonal, flow into a larger river, with consequent adverse effects on the quality of water used for irrigation and human supply. Since scrubland is the most abundant plant formation in the study area, *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss would be a good candidate for soil remediation.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/toxics11030275/s1>, Figure S1: mining tailing platform; Figure S2: mining tailing; Figure S3: buildings; Figure S4: dump; Figure S5: rotated component chart, Table S1: diseases and/or disorders caused by metal(loid)s in humans; Table S2: soil analysis; Table S3: correlation matrix; Table S4: component matrix; Table S5: component matrix rotated.

Author Contributions: Conceptualization, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; methodology, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; data curation, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; writing—original draft preparation, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; writing—review and editing, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; supervision, M.G.-M., M.Á.R.-G. and L.F.-P.; project administration, M.Á.R.-G.; funding acquisition, M.Á.R.-G. and L.F.-P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study was supported by the Regional Government of Extremadura/FEDER, through the project IB18074 and by GR21066.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors thank Francisco María Vázquez (Department of Forest Production and Biodiversity, CICYTEX, Badajoz, Spain) for help in vegetation classification. We would like to thank the Azuaga City Council for the facilities provided for this study.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

- Cañizares, M. Patrimonio, parques mineros y turismo en España. *Cuad. Tur.* **2011**, *27*, 133–153.
- Alloway, B.J. (Ed.) *Heavy Metals in Soils*; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 1995; ISBN 978-94-010-4586-.
- Salomons, W. Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention. *J. Geochem. Explor.* **1995**, *52*, 5–23. [[CrossRef](#)]
- Montes-Avila, I.; Espinosa-Serrano, E.; Castro-Larragoitia, J.; Lázaro, I.; Cardona, A. Chemical Mobility of Inorganic Elements in Stream Sediments of a Semiarid Zone Impacted by Ancient Mine Residues. *Appl. Geochem.* **2019**, *100*, 8–21. [[CrossRef](#)]
- Pérez-Sirvent, C.; Martínez-Sánchez, M.J.; Veiga, J.M.; Bech, J.; García-Lorenzo, M.L. In Situ Chemical Immobilisation by Limestone Filler of Potentially Harmful Metal(Loid) in Contaminated Soils: Monitoring by Raman Spectroscopy. *Appl. Geochem.* **2019**, *111*, 104441. [[CrossRef](#)]
- Sun, Z.; Hu, Y.; Cheng, H. Public Health Risk of Toxic Metal(Loid) Pollution to the Population Living near an Abandoned Small-Scale Polymetallic Mine. *Sci. Total Environ.* **2020**, *718*, 137434. [[CrossRef](#)]
- Merrington, G.; Alloway, B.J. The Transfer and Fate of Cd, Cu, Pb and Zn from Two Historic Metalliferous Mine Sites in the U.K. *Appl. Geochem.* **1994**, *9*, 677–687. [[CrossRef](#)]
- Domy, A. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*; Springer: New York, NY, USA, 2001; ISBN 0-387-98678-2.
- Anjos, C.; Magalhães, M.C.F.; Abreu, M.M. Metal (Al, Mn, Pb and Zn) Soils Extractable Reagents for Available Fraction Assessment: Comparison Using Plants, and Dry and Moist Soils from the Braçal Abandoned Lead Mine Area, Portugal. *J. Geochem. Explor.* **2012**, *113*, 45–55. [[CrossRef](#)]
- Molina, C.I.; Ibañez, C.; Gibon, F.-M. Proceso de biomagnificación de metales pesados en un lago hiperhalino (Poopó, Oruro, Bolivia): Posible riesgo en la salud de consumidores. *Ecol. Boliv.* **2012**, *47*, 99–118.
- Londoño-Franco, L.F.; Londoño-Muñoz, P.T.; Muñoz-García, F.G. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnol. Sect. Agropecu. Agroind.* **2016**, *14*, 145–153. [[CrossRef](#)]
- Ortiz Bernard, I.; Sanz García, J.; Dorado Valiño, M.; Villar Fernández, S. *Técnicas de Recuperación de Suelos Contaminados*; Universidad de Alcalá, Dirección General de Universidades e Investigación: Madrid, Spain, 2007; Available online: http://www.madrimasd.org/sites/default/files/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt6_tecnicas_recuperacion_suelos_contaminados.pdf (accessed on 21 October 2021).
- Alcalá, J.; Sosa, M.; Moreno, M.; Quintana, C.; Terrazas, C.; Rivero, Y.O. Metales pesados en suelo urbano como un indicador de la calidad ambiental: Ciudad de Chihuahua, México. *Multequina* **2009**, *18*, 53–69.
- Rascio, N.; Navari-Izzo, F. Heavy Metal Hyperaccumulating Plants: How and Why Do They Do It? And What Makes Them so Interesting? *Plant Sci.* **2011**, *180*, 169–181. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Li, C.; Zhou, K.; Qin, W.; Tian, C.; Qi, M.; Yan, X.; Han, W. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. *Soil Sediment Contam.* **2019**, *28*, 380–394. [[CrossRef](#)]
- Stachnik, Ł.; Korabiewski, B.; Raczyk, J.; Łopuch, M.; Wiczorek, I. Arsenic Pollution in Quaternary Sediments and Water near a Former Gold Mine. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 18458. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Vakharia, D.D.; Liu, N.; Pause, R.; Fasco, M.; Bessette, E.; Zhang, Q.-Y.; Kaminsky, L.S. Effect of Metals on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Induction of CYP1A1 and CYP1A2 in Human Hepatocyte Cultures. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2001**, *170*, 93–103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Leyssens, L.; Vinck, B.; Van Der Straeten, C.; Wuyts, F.; Maes, L. Cobalt Toxicity in Humans—A Review of the Potential Sources and Systemic Health Effects. *Toxicology* **2017**, *387*, 43–56. [[CrossRef](#)]
- Almeida, J.C.; Cardoso, C.E.D.; Tavares, D.S.; Freitas, R.; Trindade, T.; Vale, C.; Pereira, E. Chromium Removal from Contaminated Waters Using Nanomaterials—A Review. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 277–291. [[CrossRef](#)]
- Clarkson, T.W.; Magos, L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* **2006**, *36*, 609–662. [[CrossRef](#)]

21. Schaumlöffel, D. Nickel Species: Analysis and Toxic Effects. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2012**, *26*, 1–6. [[CrossRef](#)]
22. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2020. Available online: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.pdf> (accessed on 30 September 2021).
23. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Antimony. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2019. Available online: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp23-a.pdf> (accessed on 30 September 2021).
24. Etteieb, S.; Magdoui, S.; Zolfaghari, M.; Brar, S. Monitoring and Analysis of Selenium as an Emerging Contaminant in Mining Industry: A Critical Review. *Sci. Total Environ.* **2020**, *698*, 134339. [[CrossRef](#)]
25. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Thallium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1992. Available online: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp54.pdf> (accessed on 30 September 2021).
26. Vardhan, K.H.; Kumar, P.S.; Panda, R.C. A Review on Heavy Metal Pollution, Toxicity and Remedial Measures: Current Trends and Future Perspectives. *J. Mol. Liq.* **2019**, *290*, 111197. [[CrossRef](#)]
27. Lee, J.-S.; Chon, H.-T.; Kim, K.-W. Human Risk Assessment of As, Cd, Cu and Zn in the Abandoned Metal Mine Site. *Environ. Geochem. Health* **2005**, *27*, 185–191. [[CrossRef](#)]
28. Li, M.S. Ecological Restoration of Mineland with Particular Reference to the Metalliferous Mine Wasteland in China: A Review of Research and Practice. *Sci. Total Environ.* **2006**, *357*, 38–53. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Pascaud, G.; Leveque, T.; Soubrand, M.; Boussen, S.; Joussein, E.; Dumat, C. Environmental and Health Risk Assessment of Pb, Zn, As and Sb in Soccer Field Soils and Sediments from Mine Tailings: Solid Speciation and Bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 4254–4264. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Cheng, X.; Danek, T.; Drozdova, J.; Huang, Q.; Qi, W.; Zou, L.; Yang, S.; Zhao, X.; Xiang, Y. Soil Heavy Metal Pollution and Risk Assessment Associated with the Zn-Pb Mining Region in Yunnan, Southwest China. *Environ. Monit. Assess* **2018**, *190*, 194. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Wu, J.; Long, J.; Liu, L.; Li, J.; Liao, H.; Zhang, M.; Zhao, C.; Wu, Q. Risk Assessment and Source Identification of Toxic Metals in the Agricultural Soil around a Pb/Zn Mining and Smelting Area in Southwest China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*, 1838. [[CrossRef](#)]
32. Xing, W.; Yang, H.; Ippolito, J.A.; Zhao, Q.; Zhang, Y.; Scheckel, K.G.; Li, L. Atmospheric Deposition of Arsenic, Cadmium, Copper, Lead, and Zinc near an Operating and an Abandoned Lead Smelter. *J. Environ. Qual.* **2020**, *49*, 1667–1678. [[CrossRef](#)]
33. Ozobialu, B.; Igwe, O.; Emeh, C. Lateral Distribution of Potential Toxic Elements from Lead–Zinc Mine Sites within Enyigba, Southeastern Nigeria. *Environ. Earth Sci.* **2020**, *79*, 378. [[CrossRef](#)]
34. Prasad, M.N.V. *Heavy Metal Stress in Plants: From Biomolecules to Ecosystems*; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2004; ISBN 978-3-540-40131-5.
35. Kumar, P.B.A. Nanda.; Dushenkov, Viatcheslav.; Motto, Harry.; Raskin, Ilya. Phytoextraction: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Soils. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1232–1238. [[CrossRef](#)]
36. O'Connor, D.; Hou, D.; Ok, Y.S.; Lanphear, B.P. The Effects of Iniquitous Lead Exposure on Health. *Nat. Sustain.* **2020**, *3*, 77–79. [[CrossRef](#)]
37. Zhang, X.; Yang, L.; Li, Y.; Li, H.; Wang, W.; Ye, B. Impacts of Lead/Zinc Mining and Smelting on the Environment and Human Health in China. *Environ. Monit. Assess* **2012**, *184*, 2261–2273. [[CrossRef](#)]
38. Vivas, A.; Biró, B.; Ruiz-Lozano, J.M.; Barea, J.M.; Azcón, R. Two Bacterial Strains Isolated from a Zn-Polluted Soil Enhance Plant Growth and Mycorrhizal Efficiency under Zn-Toxicity. *Chemosphere* **2006**, *62*, 1523–1533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Cao, C.-Y.; Liang, C.-H.; Yin, Y.; Du, L.-Y. Thermal Activation of Serpentine for Adsorption of Cadmium. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *329*, 222–229. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Perrino, E.V.; Wagensommer, R.P.; Medagli, P. *Aegilops* (Poaceae) in Italy: Taxonomy, Geographical Distribution, Ecology, Vulnerability and Conservation. *Syst. Biodivers.* **2014**, *12*, 331–349. [[CrossRef](#)]
41. Rubio, C.; González Weller, D.; Martín-Izquierdo, R.E.; Revert, C.; Rodríguez, I.; Hardisson, A. El Zinc: Oligoelemento Esencial. *Nutr. Hosp.* **2007**, *22*, 101–107. [[PubMed](#)]
42. Xie, M.; Jarrett, B.A.; Da Silva-Cadoux, C.; Fetters, K.J.; Burton, G.A.; Gaillard, J.-F.; Packman, A.I. Coupled Effects of Hydrodynamics and Biogeochemistry on Zn Mobility and Speciation in Highly Contaminated Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 5346–5353. [[CrossRef](#)]
43. Álvarez-Ayuso, E.; Otones, V.; Murciego, A.; García-Sánchez, A.; Santa Regina, I. Zinc, Cadmium and Thallium Distribution in Soils and Plants of an Area Impacted by Sphalerite-Bearing Mine Wastes. *Geoderma* **2013**, *207–208*, 25–34. [[CrossRef](#)]
44. Peter, A.L.J.; Viraraghavan, T. Thallium: A Review of Public Health and Environmental Concerns. *Environ. Int.* **2005**, *31*, 493–501. [[CrossRef](#)]
45. Khan, F.I.; Husain, T.; Hejazi, R. An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies. *J. Environ. Manag.* **2004**, *71*, 95–122. [[CrossRef](#)]
46. Liu, L.; Li, W.; Song, W.; Guo, M. Remediation Techniques for Heavy Metal-Contaminated Soils: Principles and Applicability. *Sci. Total Environ.* **2018**, *633*, 206–219. [[CrossRef](#)]

47. Ahn, J.S.; Song, H.; Yim, G.-J.; Ji, S.W.; Kim, J.-G. An Engineered Cover System for Mine Tailings Using a Hardpan Layer: A Solidification/Stabilization Method for Layer and Field Performance Evaluation. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *197*, 153–160. [[CrossRef](#)]
48. Elghali, A.; Benzaazoua, M.; Bussière, B.; Genty, T. Spatial Mapping of Acidity and Geochemical Properties of Oxidized Tailings within the Former Eagle/Telbel Mine Site. *Minerals* **2019**, *9*, 180. [[CrossRef](#)]
49. McGregor, R.G.; Blowes, D.W.; Jambor, J.L.; Robertson, W.D. The Solid-Phase Controls on the Mobility of Heavy Metals at the Copper Cliff Tailings Area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* **1998**, *33*, 247–271. [[CrossRef](#)]
50. Yang, L.; Qiu, J.; Jiang, H.; Hu, S.; Li, H.; Li, S. Use of Cemented Super-Fine Unclassified Tailings Backfill for Control of Subsidence. *Minerals* **2017**, *7*, 216. [[CrossRef](#)]
51. Chen, X.; Achal, V. Biostimulation of Carbonate Precipitation Process in Soil for Copper Immobilization. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 705–713. [[CrossRef](#)]
52. Power, I.M.; Paulo, C.; Long, H.; Lockhart, J.A.; Stubbs, A.R.; French, D.; Caldwell, R. Carbonation, Cementation, and Stabilization of Ultramafic Mine Tailings. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 10056–10066. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Wu, S.; Liu, Y.; Bougoure, J.J.; Southam, G.; Chan, T.-S.; Lu, Y.-R.; Haw, S.-C.; Nguyen, T.A.H.; You, F.; Huang, L. Organic Matter Amendment and Plant Colonization Drive Mineral Weathering, Organic Carbon Sequestration, and Water-Stable Aggregation in Magnetite Fe Ore Tailings. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 13720–13731. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Ren, C.; Guo, D.; Liu, X.; Li, R.; Zhang, Z. Performance of the Emerging Biochar on the Stabilization of Potentially Toxic Metals in Smelter- and Mining-Contaminated Soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 43428–43438. [[CrossRef](#)]
55. Robertson, L.M.; Wu, S.; You, F.; Huang, L.; Southam, G.; Chan, T.-S.; Lu, Y.-R.; Bond, P.L. Geochemical and Mineralogical Changes in Magnetite Fe-Ore Tailings Induced by Biomass Organic Matter Amendment. *Sci. Total Environ.* **2020**, *724*, 138196. [[CrossRef](#)]
56. Sikdar, A.; Wang, J.; Hasanuzzaman, M.; Liu, X.; Feng, S.; Roy, R.; Sial, T.A.; Lahori, A.H.; Arockiam Jeyasundar, P.G.S.; Wang, X. Phytostabilization of Pb-Zn Mine Tailings with *Amorpha fruticosa* Aided by Organic Amendments and Triple Superphosphate. *Molecules* **2020**, *25*, 1617. [[CrossRef](#)]
57. Asemaninejad, A.; Langley, S.; Mackinnon, T.; Spiers, G.; Beckett, P.; Mykytczuk, N.; Basiliko, N. Blended Municipal Compost and Biosolids Materials for Mine Reclamation: Long-Term Field Studies to Explore Metal Mobility, Soil Fertility and Microbial Communities. *Sci. Total Environ.* **2021**, *760*, 143393. [[CrossRef](#)]
58. Wang, Y.; Zheng, K.; Zhan, W.; Huang, L.; Liu, Y.; Li, T.; Yang, Z.; Liao, Q.; Chen, R.; Zhang, C.; et al. Highly Effective Stabilization of Cd and Cu in Two Different Soils and Improvement of Soil Properties by Multiple-Modified Biochar. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *207*, 111294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Boerema, A.; Rebelo, A.J.; Bodi, M.B.; Esler, K.J.; Meire, P. Are Ecosystem Services Adequately Quantified? *J. Appl. Ecol.* **2017**, *54*, 358–370. [[CrossRef](#)]
60. Pisani, D.; Paziienza, P.; Perrino, E.V.; Caporale, D.; De Lucia, C. The Economic Valuation of Ecosystem Services of Biodiversity Components in Protected Areas: A Review for a Framework of Analysis for the Gargano National Park. *Sustainability* **2021**, *13*, 11726. [[CrossRef](#)]
61. Durand, A.; Leglize, P.; Benizri, E. Are Endophytes Essential Partners for Plants and What Are the Prospects for Metal Phytoremediation? *Plant Soil* **2021**, *460*, 1–30. [[CrossRef](#)]
62. Kibblewhite, M.G.; Ritz, K.; Swift, M. Soil Health in Agricultural Systems. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2008**, *363*, 685–701. [[CrossRef](#)]
63. Baer, S.G.; Birgé, H. Soil Ecosystem Services: An Overview. In *Managing Soil Health for Sustainable Agriculture*; Reicosky, D., Ed.; Burleigh Dodds Science Publishing: Cambridge, UK, 2018; Volume 1, pp. 17–38. ISBN 978-1-351-11453-0.
64. Pereira, P.; Bogunovic, I.; Muñoz-Rojas, M.; Brevik, E.C. Soil Ecosystem Services, Sustainability, Valuation and Management. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* **2018**, *5*, 7–13. [[CrossRef](#)]
65. National Research Council, Commission on Geosciences, Environment and Resources. *Basic Research Opportunities in Earth Science*; National Academies Press: Washington, DC, USA, 2001; ISBN 978-0-309-07133-8.
66. Fedoroff, N.V.; Battisti, D.S.; Beachy, R.N.; Cooper, P.J.M.; Fischhoff, D.A.; Hodges, C.N.; Knauf, V.C.; Lobell, D.; Mazur, B.J.; Molden, D.; et al. Radically Rethinking Agriculture for the 21st Century. *Science* **2010**, *327*, 833–834. [[CrossRef](#)]
67. Pretty, J.; Toulmin, C.; Williams, S. Sustainable Intensification in African Agriculture. *Int. J. Agric. Sustain.* **2011**, *9*, 5–24. [[CrossRef](#)]
68. Godfray, H.C.J.; Beddington, J.R.; Crute, I.R.; Haddad, L.; Lawrence, D.; Muir, J.F.; Pretty, J.; Robinson, S.; Thomas, S.M.; Toulmin, C. Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People. *Science* **2010**, *327*, 812–818. [[CrossRef](#)]
69. Oropesa, A.-L.; Gala, J.-A.; Fernandez-Pozo, L.; Cabezas, J.; Soler, F. Lead Content in Soils and Native Plants near an Abandoned Mine in a Protected Area of South-Western Spain: An Approach to Determining the Environmental Risk to Wildlife and Livestock. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 30386–30398. [[CrossRef](#)]
70. Palma, P.; López-Orozco, R.; Mourinha, C.; Oropesa, A.L.; Novais, M.H.; Alvarenga, P. Assessment of the Environmental Impact of an Abandoned Mine Using an Integrative Approach: A Case-Study of the “Las Musas” Mine (Extremadura, Spain). *Sci. Total Environ.* **2019**, *659*, 84–94. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
71. Rivas Martínez, S. Memoria del Mapa de Series de Vegetación de España. 1:400.000. Available online: https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/informacion-disponible/memoria_mapa_series_veg.aspx (accessed on 9 March 2023).

72. Rivas Martínez, S.; Fernández González, F.; Loidi Arregui, J.J.; Fernandes Lousã, M.; Penas Merino, Á. Syntaxonomical Checklist of Vascular Plant Communities of Spain and Portugal to Association Level. *Itinera Geobot.* **2001**, *14*, 5–341.
73. Espírito-Santo, D.; Capelo, J.; Neto, C.; Pinto-Gomes, C.; Ribeiro, S.; Quinto Canas, R.; Costa, J.C. Lusitania. In *The Vegetation of the Iberian Peninsula: Volume 2*; Loidi, J., Ed.; Plant and Vegetation; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2017; pp. 35–82. ISBN 978-3-319-54867-8.
74. European Soil Bureau Network European Commission. *Soil Atlas of Europe*; European Communities: Luxembourg, 2005; ISBN 978-92-894-8120-5.
75. Cherlet, M.; Hutchinson, C.; Reynolds, J.; Hill, J.; Von Maltitz, G.; Sommer, S.; Joint Research Centre (European Commission). *World Atlas of Desertification: Rethinking Land Degradation and Sustainable Land Management*, 3rd ed.; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2018; ISBN 978-92-79-75349-7.
76. McKenzie, N.J.; Isbell, R.F.; Jacquier, D.W.; Brown, K.L. *Australian Soils and Landscapes: An Illustrated Compendium*; CSIRO Publishing: Melbourne, Australia, 2004.
77. Thomas, G.W. Soil PH and Soil Acidity. In *Methods of Soil Analysis*; Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E., Eds.; SSSA Book Series; Soil Science Society of America Inc.: Madison, WI, USA, 1996; pp. 475–490. ISBN 978-0-89118-866-7.
78. Rhoades, J.D. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. In *Methods of Soil Analysis: Part 3—Chemical Methods*; Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E., Eds.; Soil Science Society of America Inc.: Madison, WI, USA, 1996; pp. 417–435. ISBN 978-0-89118-825-4.
79. Andrades Rodríguez, M. *Prácticas de edafología y climatología*; Universidad de la Rioja, Servicio de Publicaciones: Logroño, Spain, 2012; p. 70.
80. Sumner, M.E.; Miller, W.P. Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. In *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5.3; Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E., Eds.; SSSA Book Series; Soil Science Society of America Inc.: Madison, WI, USA, 2018; pp. 1201–1229. ISBN 9780891188667/9780891188254.
81. Gee, G.W.; Or, D. 2.4 Particle-Size Analysis. In *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*, 5.4; Dane, J.H., Topp, G.C., Eds.; SSSA Book Series; Soil Science Society of America Inc.: Madison, WI, USA, 2002; pp. 255–293. ISBN 978-0-89118-893-3.
82. das Graças Andrade Korn, M.; da Boa Morte, E.S.; Batista dos Santos, D.C.M.; Castro, J.T.; Barbosa, J.T.P.; Teixeira, A.P.; Fernandes, A.P.; Welz, B.; dos Santos, W.P.C.; Nunes dos Santos, E.B.G.; et al. Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods—A Review. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2008**, *43*, 67–92. [CrossRef]
83. Kasenow, M. *Determination of Hydraulic Conductivity from Grain Size Analysis*; Water Resources Publication, LLC.: Littleton, CO, USA, 2002; ISBN 9781887201582.
84. Müller, G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *J. Geol.* **1969**, *2*, 108–118.
85. Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; London, UK; New York, NY, USA; Washington, DC, USA, 2001; ISBN 978-0-8493-1575-6.
86. Decreto 49/2015 de 30 de Marzo, por el Que Se Regula El Régimen Jurídico de Los Suelos Contaminados en La Comunidad Autónoma de Extremadura, Diario Oficial de Extremadura, 2015. Available online: <http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2015/640o/15040054.pdf> (accessed on 23 September 2022).
87. Canadian Environmental Quality Guidelines (CCME) Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health—Thallium. 1999. Available online: <https://ccme.ca/en/res/thallium-canadian-soil-quality-guidelines-for-the-protection-of-environmental-and-human-health-en.pdf> (accessed on 23 September 2022).
88. Goovaerts, P. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*; Oxford University Press on Demand: New York, NY, USA, 1997.
89. Gallardo, A.; Rodríguez-Saucedo, J.J.; Covelo, F.; Fernández-Alés, R. Soil Nitrogen Heterogeneity in a Dehesa Ecosystem. *Plant Soil* **2000**, *222*, 71–82. [CrossRef]
90. Esri: Software de Representación Cartográfica SIG, Análisis de Datos Espaciales y Plataforma de Ubicación. Available online: <https://www.esri.es/es-es/home> (accessed on 22 January 2022).
91. Murciego, A.M.; Sánchez, A.G.; González, M.A.R.; Gil, E.P.; Gordillo, C.T.; Fernández, J.C.; Triguero, T.B. Antimony Distribution and Mobility in Topsoils and Plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from Polluted Sb-Mining Areas in Extremadura (Spain). *Environ. Pollut.* **2007**, *145*, 15–21. [CrossRef]
92. Centro Nacional de Información Geográfica. Centro de Descargas del CNIG (IGN). Available online: <http://centrodedescargas.cnig.es> (accessed on 23 February 2023).
93. QGIS, Sistema de Información Geográfica Libre y de Código Abierto. Available online: <https://qgis.org/es/site/forusers/download.html> (accessed on 23 February 2023).
94. Ramírez Rosario, B. Edafodiversidad y Variabilidad Espacial de Carbono Orgánico en Suelos del Suroeste de la Península Ibérica. Ph.D. Thesis, Universidad de Extremadura, Badajoz, Spain, 2018.
95. Batista, T.; Mendes, P.; Vila-Viçosa, C.; Veigas, M.; Cavaco, J.; Cabezas, J.; Pozo, L.; Arancibia, N.; Paiva-Ferreira, R.; Pinto-Gomes, C. Contribution to Local Landscape Units Definition in OTALEX II. *Acta Bot. Gall.* **2012**, *159*, 169–175. [CrossRef]

96. Ceballos-Zuñiga, F.; Caballero, C.; Quinta-Nova, L.C.; Fernandez-Pozo, L.; Cabaceira, S.; Roque, N.; Gomes, C.; Viçosa, C.; Mendes, P.; Cabezas, J.; et al. *Atlas OTALEX*; Dirección General de Transportes, Ordenación del Territorio e Urbanismo. Consejería de Fomento, Vivienda, Ordenación del Territorio y Turismo. Junta de Extremadura: Badajoz, Spain, 2013; ISBN 978-84-695-9131-4.
97. Angelaki, A.; Dionysidis, A.; Sihag, P.; Golia, E.E. Assessment of Contamination Management Caused by Copper and Zinc Cations Leaching and Their Impact on the Hydraulic Properties of a Sandy and a Loamy Clay Soil. *Land* **2022**, *11*, 290. [CrossRef]
98. Ghrefat, H.; Yusuf, N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd Pollution in Bottom Sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere* **2006**, *65*, 2114–2121. [CrossRef]
99. Du Laing, G.; Rinklebe, J.; Vandecasteele, B.; Meers, E.; Tack, F.M.G. Trace Metal Behaviour in Estuarine and Riverine Floodplain Soils and Sediments: A Review. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 3972–3985. [CrossRef]
100. Golia, E.E.; Tsiropoulos, G.N.; Füleky, G.; Floras, S.; Vleioras, S. Pollution Assessment of Potentially Toxic Elements in Soils of Different Taxonomy Orders in Central Greece. *Environ. Monit. Assess.* **2019**, *191*, 106. [CrossRef] [PubMed]
101. Manta, D.S.; Angelone, M.; Bellanca, A.; Neri, R.; Sprovieri, M. Heavy Metals in Urban Soils: A Case Study from the City of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.* **2002**, *300*, 229–243. [CrossRef] [PubMed]
102. Galván-Arzate, S.; Santamaría, A. Thallium Toxicity. *Toxicol. Lett.* **1998**, *99*, 1–13. [CrossRef]
103. Çevik, F.; Göksu, M.Z.L.; Derici, O.B.; Fındık, Ö. An Assessment of Metal Pollution in Surface Sediments of Seyhan Dam by Using Enrichment Factor, Geoaccumulation Index and Statistical Analyses. *Environ. Monit. Assess.* **2009**, *152*, 309–317. [CrossRef]
104. Maluszynski, M.J. Thallium in Environment. *Ochr. Sr. Zasobow Nat.* **2009**, 31–38.
105. Krasnodębska-Ostrega, B.; Sadowska, M.; Ostrowska, S. Thallium Speciation in Plant Tissues—Tl(III) Found in *Sinapis alba* L. Grown in Soil Polluted with Tailing Sediment Containing Thallium Minerals. *Talanta* **2012**, *93*, 326–329. [CrossRef]
106. Decreto 136/2004, de 2 de Septiembre, por el Que se Declara Corredor Ecológico y de Biodiversidad el Río Bembézar. 2004. Available online: http://extremambiente.juntaex.es/files/Decreto%20136_2004Declaracin_Bembezar.pdf (accessed on 12 June 2022).
107. Alvarenga, P.M.; Araújo, M.F.; Silva, J.A.L. Elemental Uptake and Root-Leaves Transfer in *Cistus ladanifer* L. Growing in a Contaminated Pyrite Mining Area (Aljustrel-Portugal). *Water Air Soil Pollut.* **2004**, *152*, 81. [CrossRef]
108. El Azhari, A.; Rhoujjati, A.; El Hachimi, M.L.; Ambrosi, J. Pollution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil-Plant System and the Sediment-Water Column around a Former Pb/Zn-Mining Area in NE Morocco. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *144*, 464–474. [CrossRef]
109. Cabala, J.; Zogala, B.; Dubiel, R. Geochemical and Geophysical Study of Historical Zn-Pb Ore Processing Waste Dump Areas (Southern Poland). *Polish J. Environ. Stud.* **2008**, *144*, 464–474.
110. Vaněk, A.; Grösslová, Z.; Mihaljevič, M.; Ettler, V.; Chrastný, V.; Komárek, M.; Tejnecký, V.; Drábek, O.; Penížek, V.; Galušková, I.; et al. Thallium Contamination of Soils/Vegetation as Affected by Sphalerite Weathering: A Model Rhizospheric Experiment. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 148–156. [CrossRef]
111. Vaněk, A.; Grösslová, Z.; Mihaljevič, M.; Trubač, J.; Ettler, V.; Teper, L.; Cabala, J.; Rohovec, J.; Zádorová, T.; Penížek, V.; et al. Isotopic Tracing of Thallium Contamination in Soils Affected by Emissions from Coal-Fired Power Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 9864–9871. [CrossRef] [PubMed]
112. BOE. Boletín Oficial Del Estado Núm. 218, de 13 de Agosto de 2020. pp. 69099–69101. Available online: <https://www.boe.es/boe/dias/2020/08/13/pdfs/BOE-S-2020-218.pdf> (accessed on 5 October 2022).
113. Garrido, F.; Garcia-Guinea, J.; Lopez-Arce, P.; Voegelin, A.; Göttlicher, J.; Mangold, S.; Almendros, G. Thallium and Co-Genetic Trace Elements in Hydrothermal Fe-Mn Deposits of Central Spain. *Sci. Total Environ.* **2020**, *717*, 137162. [CrossRef] [PubMed]
114. Krasnodębska-Ostrega, B.; Kaczorowska, M.; Golimowski, J. Ultrasound-Assisted Extraction for the Evaluation of Element Mobility in Bottom Sediment Collected at Mining and Smelting Pb–Zn Ores Area in Poland. *Microchim. Acta* **2006**, *154*, 39–43. [CrossRef]
115. Perrino, E.V.; Brunetti, G.; Farrag, K. Plant Communities in Multi-Metal Contaminated Soils: A Case Study in the National Park of Alta Murgia (Apulia Region–Southern Italy). *Int. J. Phytoremediation* **2014**, *16*, 871–888. [CrossRef] [PubMed]
116. Bouahim, S.; Rhazi, L.; Amami, B.; Sahib, N.; Rhazi, M.; Waterkeyn, A.; Zouahri, A.; Mesleard, F.; Muller, S.D.; Grillas, P. Impact of Grazing on the Species Richness of Plant Communities in Mediterranean Temporary Pools (Western Morocco). *C. R. Biol.* **2010**, *333*, 670–679. [CrossRef] [PubMed]
117. Haase, P.; Pugnaire, F.I.; Fernández, E.M.; Puigdefábregas, J.; Clark, S.C.; Incoll, L.D. An Investigation of Rooting Depth of the Semiarid Shrub *Retama Sphaerocarpa* (L.) Boiss. by Labelling of Ground Water with a Chemical Tracer. *J. Hydrol.* **1996**, *177*, 23–31. [CrossRef]
118. Espigares, T.; López-Pintor, A.; Rey Benayas, J.M. Is the Interaction between *Retama sphaerocarpa* and Its Understorey Herbaceous Vegetation Always Reciprocally Positive? Competition–Facilitation Shift during *Retama establishment*. *Acta Oecol.* **2004**, *26*, 121–128. [CrossRef]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Toxics

Supplementary Materials for

Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal

María González-Morales, M^a Ángeles Rodríguez-González and Luis Fernández-Pozo *

Environmental Resources Analysis (ARAM) Research Group, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

* Correspondence: lufepo@unex.es

Contents of this file

1. Figures

Figure S1. Mining tailing platform.

Figure S2. Mining tailing.

Figure S3. Buildings.

Figure S4. Dump.

Figure S5. Rotated component chart.

2. Tables

Table S1. Diseases and/or disorders caused by metal(loid)s in humans.

Table S2. Soil analysis.

Table S3. Correlation matrix.

Table S4. Component matrix.

Table S5. Component matrix rotated.

1. Figures



Figure S1. Mining sludge platform.



Figure S2. Mining sludge.



Figure S3. Buildings.



Figure S4. Dump.

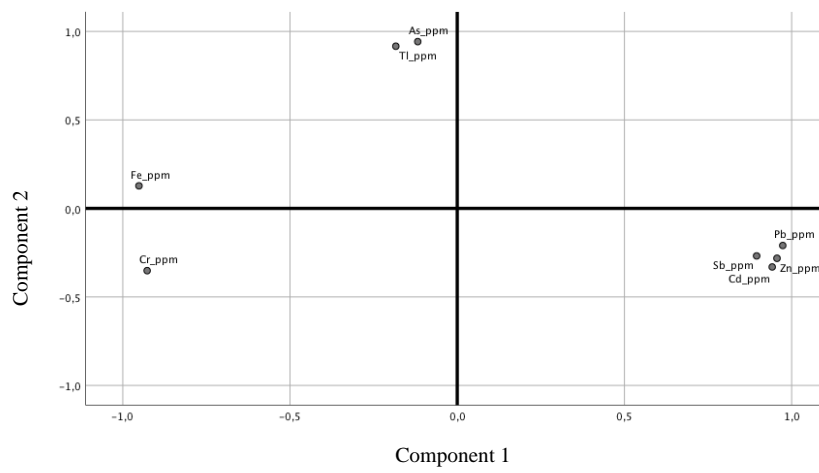


Figure S5. Rotated component chart.

2. Tables

Table S1. Diseases and/or disorders caused by metal(loid)s in humans.

Metal(loid)	Diseases/Disorders	References
As	Cardiovascular and respiratory diseases, tumor processes, immune dysfunction, liver disorders.	[16]
Cd	Respiratory, gastrointestinal diseases, kidney and bone disorders, potentially tumorous.	[17]
Co	Cardiovascular, pulmonary, endocrine, neurological, potentially tumor diseases.	[18]
Cr	Digestive tract ulceration, allergic reactions, tumor processes.	[19]
Hg	It affects the nervous system, respiratory diseases, cardiac and gastric alterations.	[20]
Ni	Epithelial irritations and inflammations, pulmonary, haematological, renal and gastric diseases, tumor processes.	[21]
Pb	Haematological, neuronal, skeletal diseases, development in children, tumor processes.	[22]
Sb	Respiratory, cardiovascular and/or gastrointestinal diseases.	[23]
Se	Respiratory, cardiovascular, gastrointestinal and/or motor diseases.	[24]
Tl	Affects lungs, kidneys, heart, liver, reproductive disorders and nervous system.	[25]
Zn	Respiratory problems, digestive tract disorders, behavioural disturbances; tumor processes.	[26]

Table S2. Soil analysis.

	Eh (mV)	Ca (Cmol/kg)	Mg (Cmol/kg)	Na (Cmol/kg)	K (Cmol/kg)	Arena (%)	Arcilla (%)	Limo (%)
Mining	318.2	2.33	0.71	0.22	0.21	35.21	7.54	57.25
sludge	±7.7	±0.71	±0.36	±0.9	±0.04	±12.07	±1.77	±10.53
Shrubland	326.9	4.60	1.12	0.17	0.26	47.36	7.53	45.11
	±4.9	±1.44	±0.46	±0.07	±0.09	±4.66	±1.35	±4.36
Riparian	303.8	6.57	1.80±	0.17	0.31	55.97	4.96	39.07
	±47.0	±2.38	0.82	±0.07	±0.13	±11.69	±2.12	±10.65
Dehesa	340.2	5.62	1.63	0.20	0.27	56.49	7.85	35.66
	±61.5	±2.01	±0.76	±0.09	±0.12	±8.94	±2.13	±9.44
Control	220.1	9.26	2.79	0.09	0.15	73.95	8.75	17.30
	±32.5	±1.39	±0.68	±0.01	±0.03	±1.89	±0.65	±1.16

Table S3. Correlation matrix ^{a,b}

	As	Pb	Sb	Tl	Zn	Cr	Fe	Cd
As	1,000	-,340	-,404	,781	-,363	-,210	,166	-,431
Pb	-,340	1,000	,949	-,338	,983	-,829	-,929	,990
Sb	-,404	,949	1,000	-,321	,904	-,701	-,797	,953
Tl	,781	-,338	-,321	1,000	-,458	-,149	,385	-,461
Zn	-,363	,983	,904	-,458	1,000	-,793	-,968	,989
Cr	-,210	-,829	-,701	-,149	-,793	1,000	,851	-,751
Fe	,166	-,929	-,797	,385	-,968	,851	1,000	,923
Cd	-,431	,990	,953	,461	,989	,751	,923	1,000

a. Determinant = ,000

b. This matrix is not certain positive

Table S4. Component matrix ^a

	Component	
	1	2
Cd	,998	
Zn	,997	
Pb	,992	
Fe	-,947	-,161
Sb	,934	
Cr	-,781	-,611
As	-,393	,865
Tl	-,448	,820

Extraction method: Principal Component Analysis

a. 2 components extracted.

Table S5. Component matrix rotated.

	Component	
	1	2
Pb	,973	-,210
Zn	,956	-,282
Fe	-,952	,128
Cd	,942	-,331
Cr	-,927	-,351
Sb	,895	-,268
As	-,118	,942
Tl	-,184	,916

Extraction method: Principal Component Analysis

Rotation method: Varimax with Kaiser normalization

a. The rotation converged in 3 iterations.

ANEXOS

INFORME DEL DIRECTOR/A DE LA TESIS DOCTORAL PRESENTADA COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES (Según se establece en el artículo 33 de la Normativa de Doctorado de la UEx).

D/D^a. MARÍA ÁNGELES RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, con DNI 8804113N, como Directora y D/D^a LUIS FRANCISCO FERNÁNDEZ POZO, con DNI 8797273A, como Codirector de la Tesis Doctoral titulada “DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SERVICIOS ECOSISTÉMICOS AFECTADOS POR MINERÍA METÁLICA. PROPUESTAS DE RECUPERACIÓN HACIA MODELOS SOSTENIBLES” y, presentada como compendio de publicaciones por el estudiante de doctorando D/D^a MARÍA GONZÁLEZ MORALES, emite el siguiente **INFORME** sobre:

- El factor de impacto y categorización de las publicaciones incluidas en dicha Tesis Doctoral.
- La participación del estudiante de doctorando en cada una de las publicaciones presentadas en coautoría.
- La autorización, implícita o explícita, por parte de quienes figuren en coautoría de los trabajos presentados para la elaboración de la Tesis Doctoral.

En la Tesis Doctoral se incluyen un total de 2 publicaciones, todas ellas publicadas o aceptadas a fecha de solicitud por parte del Director de la Tesis de autorización a la Comisión Académica del Programa de Doctorado para la presentación de la Tesis al Consejo Permanente de la EDUEX (modelo 1). Estas publicaciones son:

PUBLICACIÓN 1:

- Tipo: ARTÍCULO
- Situación: PUBLICADO
- Referencia completa de la publicación:
- **María González-Morales**, Luis Fernández-Pozo, M^a Ángeles Rodríguez-González.
- 2022.
- Threats of metal mining on ecosystem services. Conservation proposals. *Environmental Research*, 214, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114036>
- Factor de impacto y categorización de la publicación: JCR (2021): 8.431, Q1, categoría: Environmental Sciences.

PUBLICACIÓN 2:

- Tipo: ARTÍCULO
- Situación: PUBLICADO
- Referencia completa de la publicación:
- **María González-Morales**, M^a Ángeles Rodríguez-González, Luis Fernández-Pozo
- 2023.
- Status of Ecosystem Services in Abandoned Mining Areas in the Iberian Peninsula: Management Proposal. *Toxics*, 11, 1-19. <https://doi.org/10.3390/toxics11030275>
- Factor de impacto y categorización de la publicación: JCR (2021): 4.472, Q2, categoría: Environmental Sciences.

La estudiante ha participado activamente en todas las publicaciones en las diferentes etapas investigadoras de las mismas: primeramente, identificando la problemática que causan las actividades mineras abandonadas sobre los sistemas ecosistémicos; realizando una revisión bibliográfica, participando en el diseño del estudio y toma de muestras; analizando e interpretando los datos; y generando conclusiones tras el análisis de los resultados. Además, se ha implicado tanto en la redacción las diferentes publicaciones, como en todas las revisiones necesarias cuando estas han sido requeridas por parte de las revistas.

En el caso de las publicaciones anteriores realizadas en coautoría con el estudiante de doctorado, declaro que todos los firmantes que figuran en coautoría han autorizado la inclusión de estos trabajos para la elaboración de esta Tesis Doctoral presentada como compendio de publicaciones y han renunciado a incluir dichas publicaciones en otra/s Tesis Doctoral/es presentadas como compendio de publicaciones.

En Badajoz, a 28 de junio de 2023.

Fdo.
Director /a de la Tesis Doctoral

RODRIGUEZ
GONZALEZ
MARIA ANGELES
- DNI 08804113N

Firmado digitalmente por
RODRIGUEZ GONZALEZ
MARIA ANGELES - DNI
08804113N
Fecha: 2023.06.28
17:55:52 +02'00'

Fdo.
Codirector/a de la Tesis Doctoral (*si
procede*)

Firmado por FERNANDEZ
POZO LUIS FRANCISCO -
DNI 08797273A el día

Distribución espacial de metales contaminantes procedentes de la minería

Spatial distribution of polluting metals from mining

M. González-Morales, I. Gago, J. Urbano, L. Fernández-Pozo & M.A. Rodríguez*

Grupo de investigación Análisis de Recursos Ambientales. Universidad de Extremadura. Avda. Elvas, s.n. 06071, Badajoz, España
(*E-mail: marodgon@unex.es)

<https://doi.org/10.19084/rca.28761>

RESUMEN

Las actividades extractivas de recursos metálicos generan gran cantidad de residuos que se acumulan en escombreras sólidas en las proximidades de la explotación. En este trabajo se ha estudiado la contaminación generada tras el abandono de la mina San Rafael, uno de los más de 60 yacimientos que fueron explotados en el entorno de Azuaga (Badajoz). Se estudiaron 320 ha alrededor de la mina, recogiendo 40 muestras de lodo y suelo a 30 cm de profundidad, tanto en los alrededores del pozo (foco principal de contaminación) como en la escombrera y zonas más alejadas. El contenido total de elementos tóxicos presentes se determinó mediante ICP-MS tras digestión ácida (HNO_3 y HCl). El estudio geoestadístico mediante krigeado marcó los niveles de contaminación existentes en toda la zona estudiada, deduciéndose que el entorno minero se encuentra altamente contaminado por elementos como Zn, Pb y Tl, al superar las concentraciones de los Niveles de Referencia Genéricos (NGR) establecidos para la salud de los ecosistemas (DOE, 2015; CCME, 2006). A la vista de estos resultados se aconseja acometer diferentes actuaciones que conduzcan a la minimización de dicha contaminación y de evitar la transferencia a la cadena trófica.

Palabras clave: Minería, Contaminación, metal(oides), Krigeado

ABSTRACT

The extractive activities of metal resources generate a large amount of waste that accumulates in solid dumps in the vicinity of the operation. In this work, the contamination generated after the abandonment of the San Rafael mine, one of the more than 60 deposits that were exploited in the area of Azuaga (Badajoz), has been studied. 320 ha around the mine were studied, collecting 40 mud and soil samples at a depth of 30 cm, both in the surroundings of the well (main source of contamination) and in the dump and more distant areas. The total content of toxic elements present was determined by ICP-MS after acid digestion (HNO_3 and HCl). The geostatistical study using kriging marked the existing contamination levels throughout the studied area, deducing that the mining environment is highly contaminated by elements such as Zn, Pb and Tl, exceeding the concentrations of the Generic Reference Levels (NGR) established for ecosystem health (DOE, 2015; CCME, 2006). In view of these results, it is advisable to undertake different actions that lead to the minimization of said contamination in order to avoid transfer to the food chain.

Keywords: Mining, Pollution, metal(oids), Kriging

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las minas explotadas en el siglo pasado dejaron, tras el cese de su actividad, acúmulos importantes de minerales metálicos expuestos a la intemperie y susceptibles de meteorización, lo cual influye de manera significativa en la salud del medio ambiente circundante.

El declive de la minería metálica en Extremadura desde 1940, ha ocasionado el abandono de muchas explotaciones mineras durante el siglo pasado. En la mayoría de los casos, los residuos no fueron gestionados adecuadamente tras el cese de las actividades extractivas, siendo acumulados en las proximidades de las explotaciones. Esto ha convertido estas zonas en lugares contaminados por metales pesados (Alloway, 1995). Los metales y metaloides se consideran problemáticos en términos de contaminación ambiental y toxicidad (Anjos *et al.*, 2012). Elementos como Pb, Cd, Hg o Sb pueden ser altamente tóxicos para los ecosistemas y para la salud humana (Alcalá *et al.*, 2009) incluso en concentraciones bajas (Li *et al.*, 2019).

La mina San Rafael es uno de los más de 60 yacimientos que fueron explotados en el entorno de Azuaga (Badajoz). Aunque los minerales explotados fueron sulfuros de plomo y cinc, se han encontrado concentraciones significativas de otros elementos potencialmente tóxicos, tales como Sb, As, Cr, Cu, Ni, Co y Tl, especialmente en las proximidades del pozo extractivo y las escombreras.

En este trabajo se ha determinado la distribución de Pb, Zn, Sb, As, Cr, Cu, Ni, Co y Tl, a lo largo de 320 ha alrededor de la mina abandonada San Rafael, utilizando el índice de geoacumulación Igeo (Müller, 1969).

El área de estudio es una zona agrícola, parcialmente deforestada, con grandes extensiones de encinar y otras especies arbustivas. Dado que la economía se basa en la agricultura y la ganadería, es probable que la contaminación alcance la cadena trófica, con las repercusiones que ello tendría sobre la salud. Por ello es importante conocer la distribución espacial de los contaminantes en toda la aureola de dispersión alrededor de la mina.

Se recogieron 40 muestras de lodo y suelo a 30 cm de profundidad, tanto en los alrededores del pozo (foco principal de contaminación) como en la escombrera y zonas más alejadas. El contenido total de elementos tóxicos presentes se determinó mediante ICP-MS tras digestión ácida (HNO₃ y HCl).

El estudio geoestadístico mediante kriging marcó los niveles de contaminación existentes en toda la zona estudiada, de los que se deduce que para metales como Zn, Pb y Tl, el entorno minero se encuentra altamente contaminado, pues sus concentraciones superan los Niveles de Referencia Genéricos (NGR) establecidos para la salud de los ecosistemas (DOE, 2015). A la vista de estos resultados se aconseja acometer diferentes actuaciones que conduzcan a la minimización de dicha contaminación a fin de evitar la transferencia a la cadena trófica.

MATERIAL Y MÉTODOS

El área de estudio está ubicada en el complejo minero Azuaga-Berlanga, al SW de la Península Ibérica, abandonada desde mediados del siglo XX. Esta mina supone uno de los yacimientos de Pb-Zn más importantes del entorno.

El depósito está formado por litas arenosas con intercalaciones de cuarcitas y grauvacas. Presenta mineralización hipoabisal asociada al Cámbrico Medio-Inferior, cuya paragénesis consiste en esferalerita (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS₂) y calcopirita (CuFeS₂), así como minerales traza de potencial toxicidad (Cu o Tl) y ganga de cuarzo y calcita (Santos *et al.*, 2007).

Por la zona discurren dos arroyos estacionales que desembocan en el río Bembézar. La región tiene un clima mediterráneo con influencia atlántica, escasas precipitaciones (promedio de 514 mm/año) y marcadas variaciones térmicas entre invierno y verano (8°C y 26°C). Los inviernos son cortos, pero con heladas intensas. Las temperaturas de primavera y otoño son suaves.

Se recogieron 40 muestras a 30 cm de profundidad, 2 muestras de residuos minerales en los alrededores del pozo de extracción, 5 de lodos en la escombrera y las 33 restantes fueron muestras de suelos

en zonas más alejadas del foco principal de contaminación (pozo extractivo), denominadas zona 1, zona 2 y zona 3 (Figura 1). El muestreo se realizó de manera semidirigida, en función de la ubicación de la vegetación presente. Los suelos dominantes son Regosoles eútricos. Previo a la cuantificación de los metal(oides), las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, molidas y tamizadas a 0,25 mm.

El contenido total de elementos tóxicos presentes se determinó por ICP-MS utilizando un sistema Agilent Tech modelo 7900. Para ello, las muestras fueron sometidas a digestión ácida (HNO₃ y HCl) utilizando una relación suelo:extractante de 1:10 (m:v).

Utilizando la escala cualitativa que determina el índice de geoacumulación (I_{geo}), se calcularon los intervalos para los cuales el suelo se considera contaminado. Se utilizó la escala de Müller (1969) según la ecuación:

Donde C_n : concentración del metal n en el suelo y B_n : fondo geoquímico para el metal(oides) encontrados en la corteza terrestre.

Según los valores medidos de I_{geo} , los suelos se clasifican como: No contaminados ($I_{geo} \leq 0$), No contaminados a moderadamente contaminados ($0 \leq I_{geo} \leq 1$), Moderadamente contaminados ($1 \leq I_{geo} \leq 2$), Moderado a fuertemente contaminados ($2 \leq I_{geo} \leq 3$), Fuertemente contaminados ($3 \leq I_{geo} \leq 4$), Fuerte a extremadamente contaminado ($4 \leq I_{geo} \leq 5$), Extremadamente contaminados ($I_{geo} \geq 5$),

A partir de los datos de I_{geo} , la distribución espacial de la contaminación se modeló utilizando el software ArcGIS (2019). Se construyó un semivariograma de los datos, seguido de kriging ordinario (Goovaerts, 1997; Gallardo *et al.*, 2000). Los mapas se construyeron utilizando ArcMap v. 10.7.1 (ESRI, 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se representa la distribución de la contaminación para todos los metales estudiados en el área minera objeto de estudio, a partir de los

datos recogidos en la Tabla 1, donde se muestran también los valores genéricos de referencia para suelos de Extremadura (NGR). Se observa que la contaminación por Co, Cu, Ni y As no es significativa, ni siquiera en las zonas más próximas al foco de contaminación (pozo extracción y escombreras). La presencia de algunos de estos elementos puede deberse al uso de fertilizantes o abonos de origen animal (Smith & Bradshaw, 1996) utilizados en las labores agrícolas del entorno.

Elemento	Concentración (mg/kg)					
	Pozo	Escombrera	Zona 1	Zona 2	Zona 3	NGR ecosistemas
Pb	11740	322	5875	390	1903	48
Zn	12853	1869	4570	781	782	281
Sb	27	10	22	2	2	1
As	11	4	14	31	32	61
Cr	38	426	190	240	141	95
Tl	177	93	276	258	374	1
Co	20	17	33	33	33	33
Cu	94	12	78	59	53	67
Ni	28	230	112	124	92	56

Tabla 1 - Concentración de metal(oides) en el área minera estudiada

El Sb es un elemento habitual en depósitos minerales de Pb-Zn, y aunque el contenido en Sb encontrado es relativamente bajo, el grado de contaminación I_{geo} muestra contaminación de moderada a alta en los alrededores de la escombrera, especialmente hacia el NE, seguramente arrastrado por lixiviación hacia un arroyo estacional que se encuentra en dicha localización.

La contaminación por Pb-Zn se extiende más allá del principal foco de contaminación (pozo extractivo), alcanzando zonas adyacentes (zona 3) donde se llevan a cabo actividades agropastoriles y cinegéticas. El origen de esta contaminación es claramente geológico, dada la mineralización de esta mina (sulfuros metálicos de Pb y Zn).

El área de estudio se muestra extremadamente contaminada por talio. A pesar de que este metal es altamente tóxico, se encuentra retenido en las arcillas y materia orgánica de estos suelos, lo que dificulta su movilidad y lixiviación por escorrentías

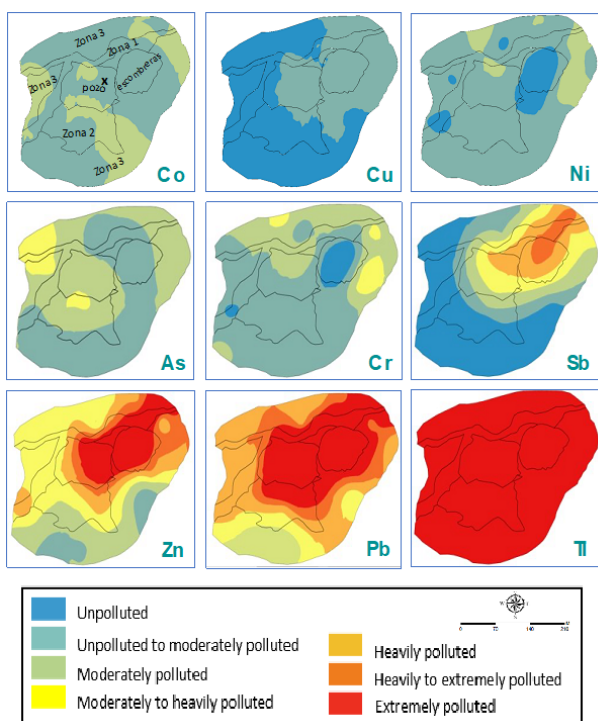


Figura 1 - Distribución espacial de los contaminantes metálicos según Igeo.

pluviales. El origen de la contaminación por talio no es geológico, atribuyéndose a una contaminación difusa procedente de una central eléctrica

próxima a la zona que ha trabajado hasta hace unos pocos años (Vaněk *et al.*, 2016).

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que el abandono sin control de actividades extractivas provoca contaminación del entorno, pudiendo verse acentuada por las características edafológicas del territorio y las aguas de lluvia. Esta situación conduce a la degradación de la salud de los suelos y, por lo tanto, impacta negativamente en sus servicios ecosistémicos.

CONCLUSIONES

Los contenidos de metales pesados en el área minera superan los niveles de toxicidad permitidos para suelos de Extremadura (NGRs), alcanzándose cantidades especialmente elevadas para Pb, Zn y Tl. Sería aconsejable implementar programas de manejo/(to)remediación que eviten el paso de la contaminación a la cadena trófica y garanticen la seguridad tanto del ecosistema como de la salud humana.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha contado con el apoyo de la Junta de Extremadura/FEDER, a través del proyecto IB18074.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcalá, J.; Sosa, M.; Moreno, M.; Rodríguez, J.; Quintana, C.; Terrazas, C. & Rivero, O. (2009) - Metales pesados en suelo urbano como un indicador de la calidad ambiental: ciudad de Chihuahua, México. *Multequina*, vol. 18, p. 53-59.
- Alloway, B.J. (1995) - *Heavy Metals in Soils*. London: Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall.
- Anjos, C.; Magalhães, M.C. & Abreu, M.M. (2012) - Metal (Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: Comparison using plants, and dry and moist soils from the Braçal abandoned lead mine area, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 113, p. 45-55.
org/10.1016/j.gexplo.2011.07.004
- DOE (2015) - Decreto 49/2015, de 30 de marzo, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)*, de 06 de abril de 2015, núm. 64.
- ESRI (2019) - *Instituto de Investigación de Sistemas Ambientales*. [cit. 2020.02.12]
- Gallardo, A.; Rodríguez-Saucedo, J.; Covelo, F. & Fernández-Alés, R. (2000) - Soil nitrogen heterogeneity in a Dehesa ecosystem. *Plant and Soil*, vol. 222, p. 71-82.
- Goovaerts, P. (1997) - *Geostatistics for natural resources evaluation*. United States, New York: Oxford University Press.
- Li, C.; Zhou, K.; Qin, W.; Tian, C.; Qi, M.; Yan, X.; et al. (2019) - A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Sources, and Remediation Techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 28, n. 4, p. 380-394.
- Muller, G. (1969) - Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, vol. 2, p. 109-118.
- Smith, R. & Bradshaw, A. (1996) - The Use of Metal Tolerant Plant Populations for the Reclamation of Metalliferous Wastes. *Journal of Applied Ecology*, vol. 16, n. 2, p. 595-612.
- Vaněk, A.; Grösslová, Z.; Mihaljevič, M.; Trubač, J.; V.; Teper, L.; Cabala, J.; Rohovec, J.; Zádorová, T.; Penížek, V.; Pavlů, L.; Holubík, O.; Němeček, K.; Houška, J.; Drábek, O. & Ash, C. (2016) - Isotopic tracing of thallium contamination in soils by emissions from power plants. *Environmental Science and Technology*, vol. 50, p. 9864-9871.

Lavandula stoechas L. como especie fitorremediadora

Lavandula stoechas L. as phytoremediation species

I. Gago*, M. González-Morales, J. Urbano, L. Fernández-Pozo & M.A. Rodríguez

Grupo de investigación Análisis de Recursos Ambientales. Universidad de Extremadura. Avda. Elvas, s.n. 06071 Badajoz, España
(*E-mail: igagom14@gmail.com)

<https://doi.org/10.19084/rca.28762>

RESUMEN

Una de las problemáticas medioambientales actuales es el incremento de la concentración de contaminantes en el medio ambiente. Las actividades mineras pueden generar contaminantes que se acumulan en el suelo. Este problema desemboca en un deterioro de los ecosistemas en los que aparece una gran acumulación de metaloides, afectando gravemente tanto a los seres vivos como al biotopo. Algunas especies de plantas han conseguido desarrollar tolerancia a estos contaminantes, absorbiéndolos o estabilizándolos, siendo capaces de mejorar la calidad del ecosistema. Algunas especies vegetales pueden ser utilizadas como método efectivo y seguro para recuperar zonas vulnerables o susceptibles de acumulación de elementos potencialmente tóxicos. El presente estudio aborda la posible utilización de *Lavandula stoechas* L. como planta fitoextractora para reducir la contaminación de elementos potencialmente tóxicos. Se ha evaluado la capacidad de fitoextracción para dos elementos (Pb y Zn) en una zona minera abandonada en el SW de la Península Ibérica, llamada mina La Sierra, donde se ha visto que la lavándula es capaz de desarrollarse en suelos donde la concentración de Zn y Pb es 506,05 y 461,41 mg/kg respectivamente. Se propone la utilización de esta especie para la minimización de metal(oid)es.

Palabras clave: *Lavandula stoechas* L., Fitorremediación, Fitoextracción, Minería, Metal(oid)es.

ABSTRACT

One of the current environmental problems is the increase in the concentration of pollutants in the environment. Mining activities can generate pollutants that accumulate in the soil. This problem leads to a deterioration of the ecosystems in which a large accumulation of metalloids appears, seriously affecting both living beings and the biotope. Some plant species have managed to develop tolerance to these pollutants, absorbing or stabilizing them, being able to improve the quality of the ecosystem. Some plant species can be used as an effective and safe method to recover vulnerable areas or those susceptible to the accumulation of potentially toxic elements. The present study deals with the possible use of *Lavandula stoechas* L. as a phytoextracting plant to reduce the contamination of potentially toxic elements. The phytoextraction capacity for two elements (Pb and Zn) has been evaluated in an abandoned mining area in the SW of the Iberian Peninsula, called La Sierra mine, where it has been seen that lavender can develop in soils where the concentration of Zn and Pb is 506.05 and 461.41 mg/kg respectively. The use of this species is proposed for the minimization of metal(oid)s.

Keywords: *Lavandula stoechas* L., Phytoremediation, Phytoextraction, Mining, Metal(oid)es.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos por metales pesados se considera un problema global (dos Santos *et al.*, 2016), generado principalmente por actividades humanas. Tanto la minería como el procesamiento de minerales suponen las principales fuentes de contaminación de suelos (Pérez Sirvent *et al.*, 2017). Además, esta contaminación tiende a generar serios problemas a la salud humana y al balance local de los ecosistemas (Doležalová *et al.*, 2019), ya que se trata de elementos bioacumulables, pudiéndose infiltrar en la cadena trófica.

Pequeñas concentraciones de algunos metales (Zn) son importantes para funciones metabólicas en los humanos (Barraza *et al.*, 2018). Otros sin embargo (Pb), son considerados como posiblemente cancerígeno (Kim *et al.*, 2015).

Una excesiva exposición a metales pesados puede tener efectos crónicos (no cancerígenos) en la salud humana (Xiao *et al.*, 2017).

Algunas plantas se han adaptado a vivir en estos ambientes contaminados por elementos potencialmente tóxicos, por lo que pueden ser utilizadas como plantas fitoremediadoras.

La fitoremediación es un conjunto de tecnologías "in situ" o "ex situ" que comprende el uso de plantas para degradar, asimilar, metabolizar o detoxicar elementos potencialmente tóxicos y compuestos orgánicos en el suelo (Sarma, 2011).

En este estudio se utiliza la especie autóctona *Lavandula stoechas* L. como posible planta fitoremediadora para suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se han estudiado 20 ha alrededor de la mina La Sierra situada al SW de la Península Ibérica. Las actividades mineras se abandonaron en el siglo pasado. Esta mina es uno de los múltiples yacimientos de Pb-Zn del entorno. Su mineralización consiste en esfalerita (ZnS) y galena (PbS), así como gangas de cuarzo y calcita (Santos *et al.*, 2007).

Por la zona discurren dos arroyos estacionales que desembocan en el embalse de Azuaga (Badajoz).

La comarca presenta un clima mediterráneo con influencia atlántica, escasas precipitaciones (514 mm año⁻¹), y fuerte oscilación térmica entre invierno y verano (8 y 26 °C, respectivamente). Los inviernos son cortos, pero con intensas heladas. Los suelos dominantes son Regosoles eútricos a los que acompañan Cambisoles calcáricos y Luvisoles crómicos, de escaso contenido en materia orgánica y textura ligera.

Se recogieron 19 muestras de suelo a 30 cm de profundidad con ayuda de una barrena y 10 muestras de vegetación extrayendo las raíces con ayuda de una pala. El muestreo fue semidirigido, entre junio de 2020 y julio de 2021.

Una vez en el laboratorio, las muestras de suelo se dejaron secar durante 48 horas a temperatura ambiente, para su posterior tamizado a 2 mm.

Se realizó el análisis físico-químico del suelo determinando el potencial redox (Eh) y pH en agua 1:1 (Soil Survey Staff, 2014).

El nivel de contaminación del suelo se determinó mediante el índice de geoacumulación I_{geo} propuesto por Müller (1969), según la ecuación que se muestra más abajo, mediante la cual se establece una comparación entre la concentración de metales encontrados en lugares contaminados con concentraciones de referencia de lugares no contaminados.

Donde C_n es la concentración del metal en el área de estudio; y B_n los valores de concentración de referencia encontrados en la corteza terrestre.

$I_{geo} \leq 0$ no contaminado; $0 < I_{geo} \leq 1$ no contaminado a moderadamente contaminado; $1 < I_{geo} \leq 2$ moderadamente contaminado; $2 < I_{geo} \leq 3$ de moderado a muy contaminado; $3 < I_{geo} \leq 4$ muy contaminado; $4 < I_{geo} \leq 5$ de muy a extremadamente contaminado; $I_{geo} > 5$ extremadamente contaminado.

La vegetación recolectada se lavó con agua destilada y se dejó secar en estufa, durante una semana, a 60°C. Posteriormente, se molturaron y tamizaron a 0,25 mm. El contenido total de Pb y Zn de las

diferentes partes de la planta (parte aérea y radicular) se determinó mediante ICP-MS tras una digestión ácida utilizando una relación suelo/extractante de 1/10 (m/v).

El factor de translocación (FT), indicativo de la capacidad de la planta para transportar los metales desde las raíces a la parte aérea, se determinó calculando el cociente entre la concentración de Pb y Zn en la parte aérea y radicular (Olivares & Peña, 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diagrama pH-Eh (Figura 1) sugiere que las condiciones edáficas favorecen la presencia de formas solubles del Zn y Pb (Pourbaix, 1966).

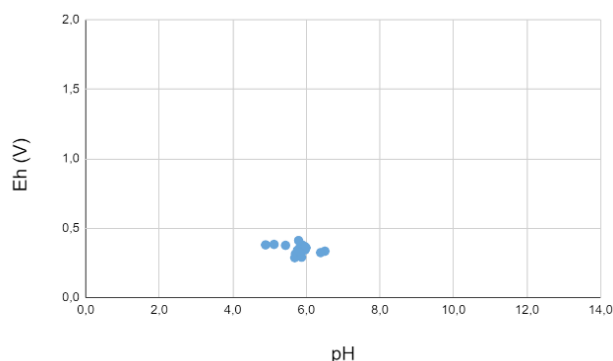


Figura 1 - Representación Eh frente a pH.

En la Figura 2 se muestran los valores I_{geo} para los suelos estudiados, resaltando mediante colores el grado de contaminación por Pb y Zn. Se observa que el nivel de contaminación por Pb es más alto

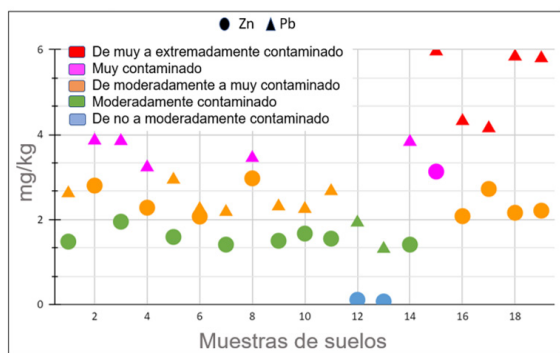


Figura 2 - Valores I_{geo} para Pb y Zn en suelos.

que el de Zn, alcanzándose valores que oscilan desde suelos muy a extremadamente contaminados.

El contenido total de Zn y Pb tanto en suelo como en vegetación (parte aérea, radicular y total) se presentan en la Figura 3. La concentración de Zn y Pb es mayor en suelos que en la vegetación.

Esta última, alcanza mayores niveles de contaminación por Zn, acumulándose preferentemente en la parte aérea. Por el contrario, la acumulación Pb es menor, acumulándose mayoritariamente en la parte radicular.

Podría ser debido a la nula solubilidad del Pb en agua, dificultando la captación de este elemento por las plantas.

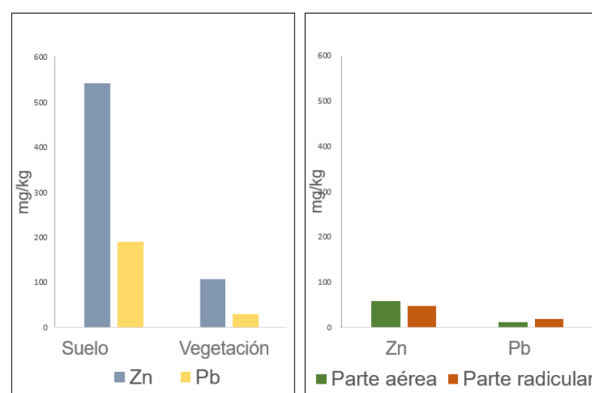


Figura 3 - Concentraciones de Zn y Pb en suelo y vegetación.

Los datos obtenidos referentes al factor de translocación (FT) se representan en la Tabla 1. Cuando estos son superiores a 1 la planta presenta gran capacidad para dicho transporte, siendo considerada como hiperacumuladora.

Esta capacidad puede ser debida a eficientes sistemas de transporte de metales (Zhao, 2002) o por secuestro de metales en las vacuolas de las hojas y en el apoplasto (Lasat, 2000).

Según los resultados mostrados en la Tabla 1, el factor de translocación para el Zn es mayor a uno. Por ello, se podría afirmar que *Lavandula stoechas* L. puede ser considerada como planta hiperacumuladora para el Zn, transportándolo desde las raíces a la parte aérea.

Tabla 1 - Factor de traslocación (FT)

Lavándula	Parámetros	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1	P.Aérea	44,63	11,531
	P.Radicular	31,6	8,62
	FT	1,41	0,621
2	P.Aérea	73,43	11,37
	P.Radicular	63,8	31,93
	FT	1,151	0,36
Promedio FT		1,28	0,49

CONCLUSIONES

Según el índice de geoacumulación las muestras de suelo presentan niveles de contaminación que oscilan entre moderadamente a extremadamente contaminados por Zn y Pb.

De acuerdo con los resultados obtenidos, *L. stoechas* extrae y acumula en su parte aérea Zn por lo que podría ser utilizada como planta toextractora en áreas contaminadas por este elemento.

Sería necesario estudiar la fisiología de *L. stoechas* para determinar los mecanismos que se desencadenan frente al estrés provocado por elevadas concentraciones de metal(oid)es en el medio.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha contado con el apoyo de la Junta de Extremadura/FEDER, a través del proyecto IB18074.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barraza, F.; Maurice, L.; Uzu, G.; Becerra, S.; López, F.; Ochoa-Herrera, V.; Ruales, V. & Schreck, E. (2018) - Distribution, contents and health risk assessment of metal(loid)s in small-scale farms in the Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities. *Science of the Total Environment*, vol. 622-623, p. 106-120.
- Doležalová, H.; Mihočová, S.; Chovanec, P. & Pavlovský, J. (2019) - Potential Ecological Risk and Human Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Industrial Soils by Coal Mining and Metallurgy in Ostrava, Czech Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 16, n. 22, art. 4495.
- Dos Santos, V.; Varón-López, J.; Fonsêca, C.; Lopes, P.; Siqueira, J. & de Souza, F. (2016) - Biological of rehabilitated soils contaminated with heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, p. 6735-6748.
- Kim, H.; Kim, Y. & Seo, Y. (2015) - An Overview of Carcinogenic Heavy Metal: Molecular Toxicity Mechanism and Prevention. *Journal of Cancer Prevention*, vol. 20, n. 4, p. 232-240.
- Lasat, M.M.; Pence, N.S.; Garvin, D.F.; Ebbs, S.D. & Kochian, L.V. (2000) - Molecular Physiology of zinc transport in the zinc hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Journal of Experimental Botany*, vol. 51, n. 342, p. 71-79.
- Muller, G. (1969) - Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, vol. 2, p. 109-118.
- Olivares, E. & Peña, E. (2009) - Bioconcentración de elementos minerales en *Amaranthus dubius* (bledo, pira), creciendo silvestre en cultivos del estado Miranda, Venezuela, y utilizado en alimentación. *Interciencia*, vol. 34, n. 9, p. 604-611.
- Pérez-Sirvent, C.; Hernández-Pérez, C.; Martínez-Sánchez, M.; García-Lorenzo, M. & Bech, J. (2017) - Metal uptake by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Journal of Soils and Sediments*, vol. 17, p. 1384-1393.
- Pourbaix, M. (1966) - *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers.
- Santos, J.F.; Guinea, A.; Ábalos, B. & Gil, J.I. (2007) - Composición isotópica del Pb en galenas de la región de la Falla de Azuaga. Aportaciones al modelo plumbotectónico de la Zona de Ossa-Morena. *Geogaceta*, vol. 43, p. 7-10.
- Sarma, H. (2011) - Metal hyperaccumulation in plants: A review focusing on phytoremediation technology. *Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 4, n. 2, p. 118-138.
- Soil Survey (2014) - *Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual*. Soil Survey Investigations Report No. 51, Version 2.0. R. Burt and Soil Survey (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Xiao, R.; Wang, S.; Li, R. & Wang, J. (2017) - Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 141, p. 17-24.
- Zhao, F.J.; Hamon, R.E.; Lombi, E.; McLaughlin, M.J. & McGrath, S.P. (2002) - Characteristics of cadmium uptake in two contrasting ecotypes of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Journal of Experimental Botany*, vol. 53, n. 368, p. 535-543.

La transferencia de los resultados de la investigación para el desarrollo territorial sostenible

José Antonio Gutiérrez Gallego
Susanne Schnabel
Joaquín Francisco Lavado Contador
José Castro Serrano
Coordinadores



Dykinson eBook

ISBN: 97-84-1122-431-4

**La transferencia
de los resultados
de la investigación
para el desarrollo
territorial sostenible**

**José Antonio Gutiérrez Gallego
Susanne Schnabel
Joaquín Francisco Lavado Contador
José Castro Serrano
*Coordinadores***

José Antonio Gutiérrez Gallego
Susanne Schnabel
Joaquín Francisco Lavado Contador
José Castro Serrano

Coordinadores

**La transferencia
de los resultados
de la investigación para el
desarrollo territorial sostenible**

 *Dykinson, S.L.*

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, sea este electrónico, mecánico, por fotocopia, por grabación u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito del editor. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (art. 270 y siguientes del Código Penal).

Diríjase a Cedro (Centro Español de Derechos Reprográficos) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra. Puede contactar con Cedro a través de la web www.conlicencia.com o por teléfono en el 917021970/932720407

La publicación de este libro ha sido posible gracias a la financiación concedida por la Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital de la Junta de Extremadura y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional a los grupos de investigación a los que pertenecen los coordinadores de la publicación



UNIÓN EUROPEA

Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

JUNTA DE EXTREMADURA

Consejería de Economía, Ciencia y Agenda Digital

© Copyright by
Los autores
Madrid, 2022

© Copyright imagen de portada Foto de manos tierra creado por freepik - www.freepik.es

Editorial DYKINSON, S.L. Meléndez Valdés, 61 - 28015 Madrid
Teléfono (+34) 91 544 28 46 - (+34) 91 544 28 69
e-mail: info@dykinson.com
<http://www.dykinson.es>
<http://www.dykinson.com>
Consejo Editorial véase www.dykinson.com/quienessomos

ISBN: 978-84-1122-431-4

La transferencia de resultados de la investigación en el desarrollo de territorios de baja densidad demográfica. El Instituto Universitario de Investigación INTERRA

DOI: 10.14679/1609

**José Castro Serrano*,
José Antonio Gutiérrez Gallego
Susanne Schnabel**

* *Universidad de Extremadura
Instituto Universitario de Investigación para el Desarrollo Territorial
Sostenible
josecastro@unex.es
<https://orcid.org/0000-0002-1490-1593>*

Potencial fitorremediador de la especie *Retama sphaerocarpa* en la gestión de ecosistemas de áreas mineras

DOI: 10.14679/1626

María González Morales*
Luis Fernández Pozo
M^a Ángeles Rodríguez González

* *Grupo Análisis de Recursos Ambientales. Facultad de Ciencias.
Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, Badajoz, 06006,
España.
mariagm@unex.es
ORCID: 0000-0002-5838-986X*

Resumen: La contaminación por metales pesados en áreas mineras constituye un problema alarmante para la funcionalidad de los ecosistemas, sin embargo, algunas plantas son capaces de desarrollar cierta tolerancia a la presencia de metales pesados, pudiendo sobrevivir, crecer y reproducirse en estas zonas.

En este trabajo, se han estudiado los residuos de una mina de esfalerita abandonada ubicada al SW de la península ibérica (Franja Pirítica). Las especies vegetales dominantes que han sido estudiadas son *Retama sphaerocarpa*, *Rumex bucephalophorus* y *Scirpoides holoschoenus*. Se delimitaron 5 zonas de estudio: depósito de relaves y finos, escombrera, matorral, riparia y dehesa.

Tanto en los suelos como en la vegetación estudiada se acumularon cantidades significativas de plomo (Pb), zinc (Zn) y talio (Tl), siendo estas superiores en suelos, por encima en algunas ocasiones de los 10.000 ppm de Pb y Zn y de los 400 ppm de Tl.

El contenido de metales encontrado sugiere la necesidad de desarrollar un programa de gestión, contemplando técnicas de fitorremediación para la conservación, tanto de los suelos como de los servicios ecosistémicos. La especie *Retama sphaerocarpa*, presente en depósito de relaves y finos, matorral, formación riparia y dehesa, es la que presenta mayor concentración en metales pesados, postulándose como idónea para su uso como planta fitorremediadora.

Abstract: Heavy metal contamination in mining areas constitutes an alarming problem for the functionality of ecosystems, however some plants are capable of developing a certain tolerance to the presence of heavy metals, being able to survive, grow and reproduce in these areas.

In this work, the waste present in an abandoned sphalerite mine located SW of the Iberian peninsula was investigated. The dominant plant species that have been studied were *Retama sphaerocarpa*, *Rumex bucephalophorus* and *Scirpoides holoschoenus*. Five zones were delimited: tailings, dump, shrubland, riparian, and dehesa (evergreen oak parkland).

Both in the soils and in the studied vegetation, significant amounts of Pb, Zn and Tl were accumulated, these being higher in soils, sometimes exceeding 10,000 ppm of Pb and Zn and 400 ppm of Tl.

The metal content found suggests the need to develop a management program, contemplating phytoremediation techniques, for the conservation of both soils and ecosystem services. The *Retama sphaerocarpa* species, present in the mining sludge, shrubland, riparian zone, and dehesa (evergreen oak parkland), is the one with the highest concentration of heavy metals, postulating itself as ideal for use as a phytoremediate plant.

Palabras clave: Metales pesados, fitorremediación, *Retama sphaerocarpa*.

Key Words: Heavy metals, Phytoremediation, *Retama sphaerocarpa*.

1. Introducción

El motor económico y social en buena parte de la península ibérica desde tiempos históricos ha sido la actividad minera (Cañizares, 2011). A mediados del siglo XIX, el declive de la minería metálica ocasionó el cierre y el abandono de diferentes cuencas mineras (Cañizares, 2009), generando una importante cantidad de residuos sin medidas de seguridad, contención y descontaminación. La inadecuada o nula gestión de estos residuos hace que tanto las áreas mineras como sus alrededores sean zonas potencialmente contaminadas (Alloway, 1995). Los metales resultantes de esos residuos tienden a acumularse en la superficie del suelo, quedando estos disponibles para ser asimilados por las raíces de la vegetación presente en esas zonas (Espinoza y Vallejo, 2019) con la posibilidad de incorporarse a la red trófica pudiendo ocasionar graves daños en la salud de los animales y, por supuesto, en la del ecosistema.

El principal grupo de contaminantes inorgánicos procedentes de la explotación de recursos minerales son los metales pesados y/o metaloides. Desde un punto de vista biológico, algunos metales (Mn, Zn, Cr o Cu) son esenciales para la vida, reciben el nombre de oligoelementos y tanto la carencia como el exceso de los mismos en los organismos, puede provocar alteraciones fisiológicas (Londoño-Franco et al., 2016). Por el contrario, metales como Pb, Cd, Hg o Sb, no tienen una función biológica conocida, y pueden ser altamente tóxicos para los recursos ambientales (plantas y animales) así como a las personas y el ecosistema, pudiendo comprometer la seguridad alimentaria (Ortiz et al. 2007; Alcalá et al. 2009, Zhuang et al., 2013; Fan et al., 2017), incluso a bajas concentraciones (Rascio y Navarri-Izzo, 2011; Li et al., 2019).

La liberación de estos metales por procesos de erosión hídrica y eólica y posterior transporte y deposición da lugar a la contaminación tanto de ecosistemas acuáticos (El Azhari et al., 2017) como de los terrestres (Oropesa et al., 2019) generando problemas de salud de manera directa o indirecta. En los seres humanos, la toxicidad debida a metales pesados está relacionada con una gran variedad de afecciones y disfunciones fisiológicas. A modo de ejemplos, el Cd produce enfermedades respiratorias, gastrointestinales, alteraciones renales y óseas y es potencialmente tumoral (ATSDR, 1999; Vakharia et al., 2001); el Pb genera enfermedades hematológicas, neuronales, y esqueléticas y también afecta a los procesos tumorales (Zulfiqar et al., 2019; ATSDR, 2020); el Sb ocasiona enfermedades respiratorias, cardiovasculares y gastrointestinales (ATSDR, 1995; Winship, 1987); el Tl afecta a los pulmones, riñones,

corazón, hígado y al sistema nervioso (Brockhaus et al., 1981; ATSDR, 1992) y el Zn causa problemas respiratorios, alteraciones en el tracto digestivo y puede desarrollar procesos tumorales (ATSDR, 2005; Vardhan et al., 2019).

Para llevar a cabo la efectiva recuperación de un suelo contaminado por metales pesados es importante la aplicación de metodologías y estrategias que permitan proporcionar un estado similar a ese suelo y su ecosistema asociado al que había antes de que se viera afectado por la actividad minera (Wang y Mulligan, 2004; Juwarkar et al., 2007). Sin embargo, varios autores han demostrado que no todas las metodologías respetan el medio ambiente, dado que pueden alterar la microbiota autóctona tanto del ecosistema como del suelo, afectándose de esta manera la actividad biológica, indispensable para lograr el equilibrio necesario para las transformaciones de los restos orgánicos y su posterior asimilación por la vegetación que, en definitiva, se produce una merma en la calidad de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo que conducen a la reducción de su fertilidad (Dermont et al., 2008; Wang et al., 2020).

Hoy día podemos disponer de multitud de técnicas para la descontaminación de suelos, y por supuesto de aquellos contaminados por metales y/ metaloides. De entre ellas, destaca la fitorremediación, que al consistir en la utilización de la vegetación para la extracción e inmovilización de metales pesados presentes en el suelo, sin necesidad de aplicar compuestos o tratamientos que alteren las características del suelo, resulta ser respetuosa con el medioambiente. De entre sus logros destaca la capacidad de descontaminación de suelos y mejora de la calidad ambiental de la zona contaminada, mediante interacciones óptimas entre suelo y vegetación (Mench et al., 2009; Kushwaha et al. 2015). Ello es como consecuencia de la estrecha interacción que la vegetación mantiene con el suelo en la rizosfera. Es ahí, en la capa superior del suelo, donde el sistema radicular extrae y/o inmoviliza los contaminantes (Vangronsveld et al., 2009). Trabajos como el de Medina y Montano (2014) han demostrado que ciertas especies vegetales pueden ser capaces de tolerar, de subsistir e incluso de extraer metales pesados, y ello como debido a la interacción entre el genotipo y su ambiente.

En los proyectos de restauración paisajística, cuyo objetivo principal es la revegetación, resulta primordial utilizar plantas autóctonas para lograr una restauración exitosa (Moreno-Jiménez et al., 2008). Las plantas que se emplean como fitorremediadoras para extraer metales pesados y/o metaloides de suelos contaminados, deben ser tolerantes al metal en

particular y ajustadas al medioambiente para lograr una absorción eficiente del metal específico en concentraciones más altas (Keller et al., 2003).

Existen factores que nos ayudan a determinar la capacidad que tienen las plantas para absorber y traslocar metales del suelo a la planta, pero esa capacidad varía tanto con la naturaleza de la especie vegetal como de la naturaleza del contaminante metálico (Aladesanmi et al., 2019).

Uno de estos factores es el denominado factor de bioacumulación (BAF), que se define como la razón entre la concentración de metales pesados en una determinada planta con respecto al suelo. El BAF cuantifica el efecto de bioacumulación de las plantas en la absorción de metales pesados del suelo (Borga, 2008), sirviendo para evaluar la eficacia de una planta en la acumulación y translocación de metales.

Se ha comprobado que ciertas plantas pueden acumular una concentración excepcionalmente alta de metales pesados en sus tejidos. Por definición, los hiperacumuladores son plantas herbáceas y/o leñosas que acumulan y toleran sin síntomas visibles una concentración de metales 100 veces superior a la que suele encontrarse en otras plantas que crecen en el mismo entorno (Barceló y Poschenrieder, 2003). Los primeros estudios de plantas hiperacumuladoras se realizaron en el último tercio del siglo pasado (Reeves et al., 2017). Estas plantas son modelos excepcionales a fin de comprender la regulación de los metales, incluida la fisiología de la captación, el transporte y el secuestro de metales, así como la evolución y la adaptación en entornos extremos.

En este trabajo se analiza el comportamiento de la vegetación más representativa de la dehesa frente a la contaminación derivada de los residuos de una mina abandonada de Pb-Zn. Para ello, se calcula el factor de bioacumulación de las plantas seleccionadas para los metales pesados más abundantes en la zona de estudio: Pb, Zn, Cr, Sb, Tl.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio

En este trabajo, se ha estudiado la mina “San Rafael”, perteneciente a uno de los depósitos de Pb-Zn más importantes de Extremadura, así como todo su entorno. El yacimiento está constituido por filitas arenosas con intercalaciones de cuarcitas y grauwacas.

La mina se localiza al SW de la península ibérica, concretamente en el complejo minero de Azuaga-Berlanga (Fig. 1).

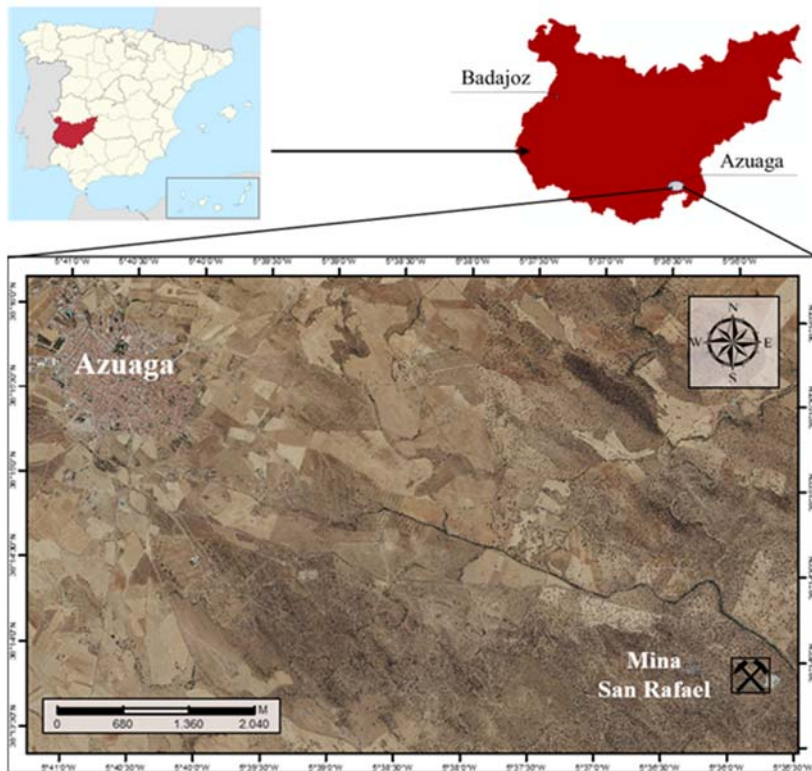


Figura 1. Localización de la mina San Rafael. Fuente: Elaboración propia.

La mina San Rafael se encuentra enmarcada en una pequeña cuenca hidrográfica de 32 ha de superficie que define el área de estudio. Por ella transcurren dos arroyos estacionales que desembocan en el río Bembézar, cuya agua es utilizada para la agricultura y la ganadería de la zona.

Los suelos dominantes son Regosoles eútricos (EC 2005), con escaso contenido en materia orgánica y textura ligera. El relieve presenta una topografía ligeramente inclinada hacia el este.

Esta comarca presenta un clima mediterráneo con influencia atlántica, escasas precipitaciones (media de 514 mm año⁻¹), y fuerte oscilación térmica entre invierno y verano, 8 °C y 26 °C, respectivamente. Las

temperaturas en primavera y otoño son suaves. La evapotranspiración anual es de 884 mm, por lo que la zona presenta un índice de aridez seco-subhúmedo (Cherlet et al. 2018).

2.2. Muestreo

Para el estudio, se delimitaron 5 zonas: (1) *depósito de relaves y finos*, que cubre una superficie de 2 ha, (2) *escombrera*, que invade una superficie de 3 ha y contiene todos los materiales derivados de la acumulación de acopios extractivos, (3) *matorral*, que se extiende a lo largo de unas 4 ha de terreno y está formada principalmente por *Retama sphaerocarpa*, (4) *riparia*, compuesta por la vegetación de ribera presente en los arroyos estacionales que discurren por el área de estudio (3,5 ha) y finalmente (5) *dehesa*, constituida por un bosque de quercíneas de baja densidad arbórea y escaso matorral asociado, que ocupa una superficie de 19,5 ha (Fig. 2).

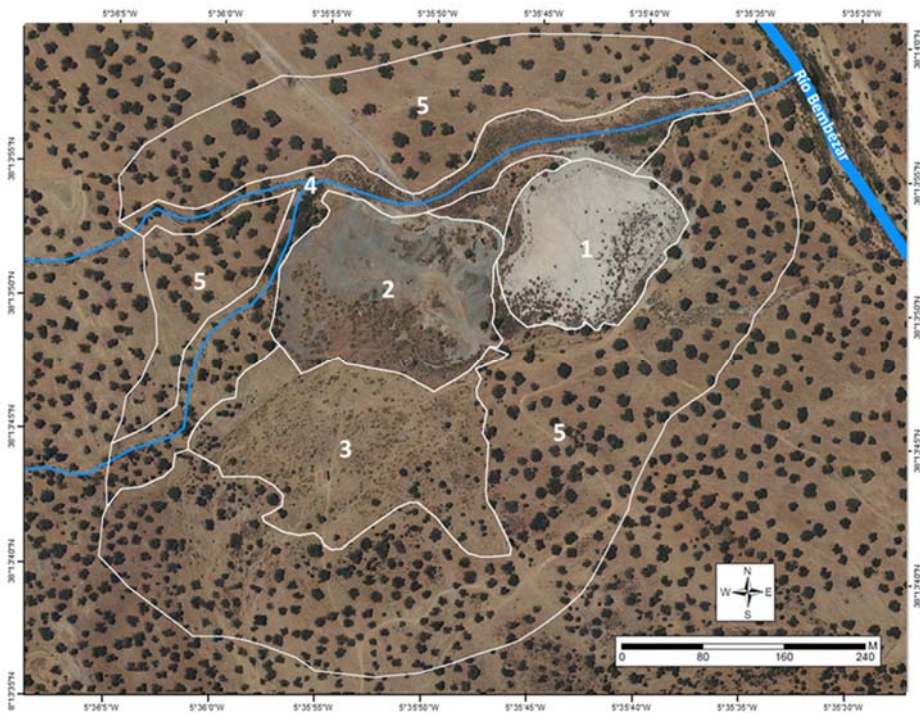


Figura 2. Área de estudio: (1) depósito de relaves y finos, (2) escombrera, (3) matorral, (4) riparia y (5) dehesa.

Fuente. Elaboración propia.

Las muestras de suelos y relaves mineros se tomaron con una barrena en los primeros 30 cm. En el laboratorio se secaron a temperatura ambiente y a continuación, se molturaron y tamizaron a 0,25 mm. En cuanto a las muestras de vegetación, se recolectaron las especies más abundantes en un radio de 5 m en torno a cada muestra de suelo y de lodo. Se diferenciaron tres categorías en función del hábito: arbóreo, arbustivo y herbáceo. En el laboratorio, la vegetación se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 60 °C, para después proceder al molturado y tamizado del mismo modo que se hizo con las muestras de suelos y relaves (0,25 mm).

2.3. Caracterización química de las muestras

El contenido en metales pesados y/o metaloides se determinó mediante la técnica de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), utilizando un equipo modelo 7900 de Agilent Tech. Para ello, las muestras tamizadas a 0,25 mm fueron sometidas a un proceso de digestión ácida (HNO₃ y HCl) utilizando una relación suelo:extractante de 1:10 (Andrade Kom et al., 2008).

2.4. Factor de bioacumulación (BAF)

El factor de bioacumulación (BAF) se calcula según la ecuación [1] propuesta por Sun et al., (2009), a partir de los contenidos metálicos obtenidos por ICP-MS.

$$BAF = \frac{[metal]_{planta}}{[metal]_{suelo}} \quad [1]$$

2.5. Niveles Genéricos de Referencia

Los umbrales de concentración a partir de la cual los metales Pb, Zn, Sb y Cr, provocan daños a la salud humana o a los ecosistemas se determinaron a través de los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) establecidos por la legislación vigente para suelos de Extremadura (DOE, 2015). Para el contaminante Tl se utilizaron los valores NGR propuestos por Canadian Environmental Quality (2006), puesto que en la legislación aplicable no se contempla este elemento.

3. Resultados

3.1. Caracterización química de suelos y relaves mineros

En la tabla 1, se muestran los elementos metálicos que presentaron concentraciones significativas. Destaca la gran variabilidad en su concentración total. Las mayores concentraciones de Pb y Zn se encontraron en la zona de los relaves mineros, disminuyendo drásticamente su presencia en matorral y dehesa. El Sb sigue este mismo patrón, aunque las concentraciones son mucho menores. Por el contrario, el Cr se acumula en mayor medida en los puntos más alejados de los relaves mineros, como así indica el contenido de este metal en estas zonas. El contenido de Tl es muy elevado en todas las zonas.

Tabla 1. Concentración promedio de metales pesados (ppm) en suelos y relaves.

ZONA	Pb	Zn	Sb	Cr	Tl
Relaves (1)	11740±6578	12853±5005	27±4	38±1	177±75
Matorral (3)	1903±2677	782±345	2±2	141±21	374±76
Riparia (4)	5875±5522	4570±4008	22±25	190±91	276±58
Dehesa (5)	390±342	781±631	2±2	240±128	258±73

3.2. Estudio de la vegetación

En los alrededores de la mina San Rafael se localizaron 19 especies vegetales, pertenecientes a los hábitos arbóreo, arbustivo y herbáceo (Tabla 2). La mayoría de especies se encontraron en la zona riparia por la que transcurren los dos arroyos estacionales. El hábito más representado es el herbáceo con 15 especies, siendo la dehesa y riparia las que mayor número de ellas presentan.

Tabla 2. Distribución de especies vegetales.

Hábito	Especies	Relaves	Escombrera	Matorral	Riparia	Dehesa
Arbóreo	<i>Quercus rotundifolia</i> Lam.			X	X	X
Arbustivo	<i>Retama sphaerocarpa</i> (L.) Boiss	X		X	X	X
	<i>Genista hirsuta</i> Vahl.					X
	<i>Nerium oleander</i> L.				X	
	<i>Asparagus spp.</i> L.				X	
	<i>Rubus ulmifolius</i> Schott.				X	
Herbáceo	<i>Urginea maritima</i> (L.) Baker			X	X	X
	<i>Carduus pycnocephalus</i> L.					X
	<i>Cynara humilis</i> L.				X	X
	<i>Scolymus hispanicus</i> L.					X
	<i>Echium plantagineum</i> L.				X	X
	<i>Bryonia dioica</i> Jacq.				X	X
	<i>Scirpoides holoschoenus</i> (L.) Soják	X		X	X	X
	<i>Asphodelus albus</i> Mill.				X	X
	<i>Carlina ssp.</i> L.			X	X	X
	<i>Arisarum simorhinum</i> Durieu					X
	<i>Phalaris acuatia</i> L.			X	X	X
	<i>Avena sterilis</i> L.			X	X	
	<i>Rumex bucephalophorus</i> L.	X	X		X	

De todas las especies recolectadas cabe destacar *Retama sphaerocarpa*, *Scirpoides holoschoenus* y *Rumex bucephalophorus*, por estar presentes en la zona de los relaves mineros.

Dado que *Scirpoides holoschoenus* y *Rumex bucephalophorus* sólo aparecen en zonas húmedas, este estudio se ha centrado en *Retama sphaerocarpa*, al encontrarse presente en las 5 áreas delimitadas, y no sólo en la zona de relaves.

En *R. sphaerocarpa* se detectaron concentraciones elevadas en la zona de dehesa, siendo Pb y Zn los metales más abundantes (Tabla 3).

Tabla 3. Concentración promedio de metales pesados (ppm) en *Retama sphaerocarpa*.

ZONA	Pb	Zn	Sb	Cr	Tl
Relaves (1)	1.73	53.44	0.34	0.58	7.26
Matorral (3)	11.57±3.04	214.16±117.16	0.27±0.11	0.81±0.10	15.46±6.25
Riparia (4)	9.06±2.32	353.86±139.06	0.36±0.11	1.12±0.77	9.60±9.28
Dehesa (5)	336.41±186.00	387.59±184.53	1.69±1.44	10.84±7.46	31.91±14.16

En la figura 3, se muestran los valores del factor de bioacumulación correspondientes a *Retama sphaerocarpa* en las zonas estudiadas:

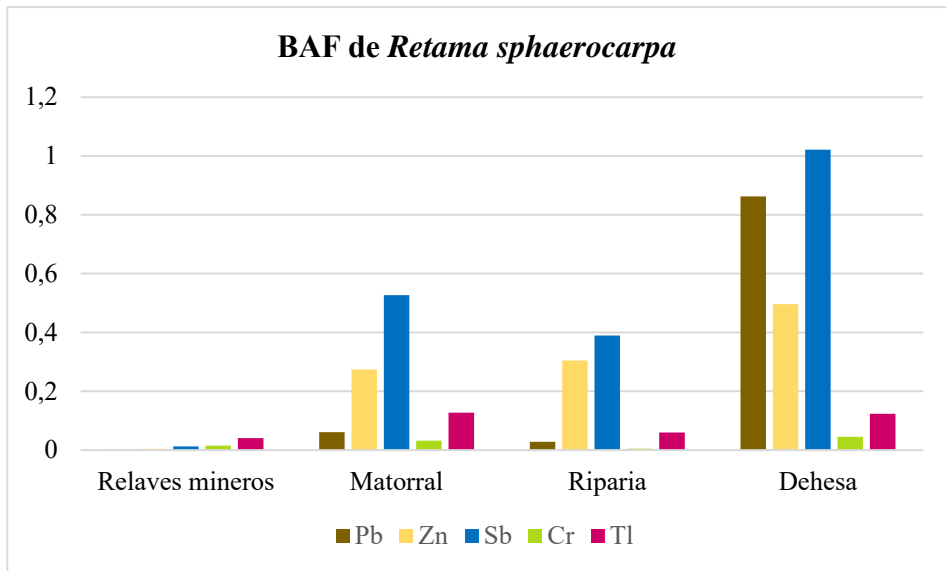


Figura 3. Factor de bioacumulación de Retama sphaerocarpa.
Fuente: Elaboración propia.

4. Discusión

Las concentraciones totales de Pb, Zn, Sb, Cr y Tl en los suelos excedieron los umbrales tóxicos que podrían ser considerados peligrosos para la flora y fauna (Ross, 1994), superándose los valores máximos aceptables para suelos de Extremadura (DOE, 2015). Los contenidos en Pb y Zn disminuyen de forma significativa en las zonas de matorral y dehesa, al encontrarse más alejadas del principal foco de contaminación (escombreras y depósito de relaves), aunque se mantienen por encima de los límites permitidos para estos metales, especialmente el Pb. Según Krasnodębska-Ostęga et al. (2012) las principales fuentes de dispersión antropogénica de metales como Pb, Zn y Tl proceden de la extracción de sulfuro metálicos y de los tratamientos de su beneficio mediante flotación, relaves y fundición y se concentran principalmente en las proximidades de las fundiciones. La elevada concentración de Pb y Zn en la zona riparia se atribuye a un proceso de erosión hídrica como consecuencia del transporte de materiales por escorrentía, procedentes de la escombrera y del depósito de relaves.

Se cree que la presencia de Cr no se debe a la propia explotación del mineral esfalerita puesto que su concentración es mayor en la zona de

dehesa que se encuentra bastante alejada de la escombrera. Podría derivar de una contaminación difusa originada por la industria de construcción y la producción de cemento (Téllez et al., 2004; MTERD, 2021). En este caso, los niveles encontrados están también por encima de los niveles genéricos de referencia permitidos para suelos de Extremadura (DOE, 2015).

Aunque los niveles de Sb no resultan alarmantes, pueden considerarse causa de preocupación ambiental, especialmente en la zona más próxima al río, donde parecen haberse dispersado desde el foco principal de contaminación (relaves). El alto contenido de Sb puede deberse a que a menudo este metal aparece en el mismo entorno geológico que As y Zn (Zhou et al., 2019).

En cuanto al Tl, su presencia y distribución en la zona de estudio, puede ser consecuencia de contaminación difusa, pues este elemento es un subproducto de la fundición de minerales de Pb, de Zn, de la combustión de carbón y de la fabricación de ladrillos y cemento (Smith and Carson, 1977; Kazantis, 2000). Dado que en las proximidades de la zona afectada se encuentra el complejo industrial de Peñarroya, que fue muy activo hasta el primer tercio del siglo XX (Arias, 2003), y que hasta 2020 se mantuvo activa una central eléctrica alimentada por carbón (Central Térmica de Puente Nuevo) con importantes emisiones de elementos y compuestos tóxicos (MTERD, 2021) que se encuentra cerca del área estudiada, es muy posible que el talio encontrado tenga esta procedencia.

Estos resultados ponen de manifiesto que ha existido movilidad de contaminantes provocados por arrastres hacia zonas más alejadas del foco de la explotación.

A la vista de los resultados arrojados por el factor de bioacumulación, *Retama sphaerocarpa* no es una planta hiperacumuladora para los metales pesados considerados, dado que su valor se encuentra por debajo de 1 (Audet y Charest, 2007) y la concentración de los metales pesados en sus tejidos vegetales no superan los márgenes establecidos (Reeves et al., 2007). Sin embargo, es la especie más tolerante a las excepcionales condiciones de contaminación presentes en el área de estudio. Esta planta ha sido propuesta por otros autores como un candidato prometedor para la revegetación de zonas contaminadas por metales pesados (Moreno-Jiménez et al., 2011).

5. Conclusiones

El área de estudio se ha mostrado altamente contaminada, con niveles de plomo, zinc, antimonio, cromo y talio que exceden los niveles permitidos para suelos de Extremadura. La presencia de cromo y talio no es debida a las labores de explotación minera, sino de una contaminación difusa proveniente de la industria cementera y de la combustión de carbón. A pesar de los altos niveles de contaminación metálica, la especie *Retama sphaerocarpa* es tolerante ante la toxicidad de los metales Pb, Zn, Sb, Cr y Tl, pudiéndose emplear en propuestas de fitorremediación en zonas contaminadas por metales pesados.

Agradecimientos: Este estudio contó con el apoyo de la Junta de Extremadura / FEDER, a través del proyecto IB18074 y del IGR18054. Los datos para los tipos de suelo se obtuvieron del Atlas Europeo de Suelos (<http://esdac.jrc.ec.europa.eu>). Los valores de NGR se han obtenido del ANEXO IV del DOE 2015 (<http://doe.juntaex.es/pdfs/doe/2015/640o/15040054.pdf>) y el Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (<https://ccme.ca/en/res/thallium-canadian-soil-quality-guidelines-for-the-protection-of-environmental-and-human-health-en.pdf>).

6. Bibliografía

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1992). Toxicological profile for Thallium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for Antimony. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1999). Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/>

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005). Toxicological profile for Zinc. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2020). Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. doi: <http://dx.doi.org/10.15620/cdc:95222>
- Aladesanmi, O., Oroboade, J., Osisiogu, C., y Osewole, A. (2019). Bioaccumulation Factor of Selected Heavy Metals in *Zea mays*. *Journal of Health and Pollution*, 9(24), 191207. doi: <https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.24.191207>
- Alcalá, J., Sosa, M., Moreno, M., Rodríguez, J., Quintana, C., Terrazas, C., y otros. (2009). Metales pesados en suelo urbano como un indicador de la calidad ambiental: ciudad de Chihuahua, México. *Multequina*, 18, 53-59.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. London: Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall.
- Andrade Korn, M. D. G., da Boa Morte, E. S., Batista dos Santos, D. C. M., Castro, J. T., Barbosa, J. T. P., Teixeira, A. P., y otros. (2008). Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods—a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 67-92. doi: <https://doi.org/10.1080/05704920701723980>.
- Arias González, L. (2003). Socialismo y vivienda obrera en España (1926-1939). La cooperativa socialista de casas baratas 'Pablo Iglesias'. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.
- Audet, P., y Charest, C. (2007). Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective. *Environmental Pollution*, 147, 231-237. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.011>
- Barceló, J., y Poschenrieder, C. (2003). Phytoremediation: principles and perspectives. *Contribution to Science*, 2(3), 333-344.
- Borgå, K. (2008). Bioaccumulation. *Encyclopedia of Ecology*, 346-348. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00374-8>
- Brockhaus, A., Dolgner, R., Ewers, U., Krämer, U., Soddemann, H., y Wiegand, H. (1981). Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 48, 375-389. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00378686>
- Cañizares, M. C. (2009). Recursos patrimoniales y desarrollo en los territorios mineros españoles. Agua, territorio y paisaje de los instrumentos programados a la planificación aplicada: V Congreso Internacional de Ordenación del Territorio, 1311-1324.
- Cañizares, M. C. (2011). Patrimonio, parques mineros y turismo en España. *Cuadernos De Turismo*, 27, 133-153.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2006). A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality

- guidelines. CCME, Winnipeg. Recuperado de <https://ccme.ca/en/res/thallium-canadian-soil-quality-guidelines-for-the-protection-of-environmental-and-human-health-en.pdf>
- Cherlet, M., Hutchinson, C., Reynolds, J., Hill, J., Sommer, S., y von Maltitz, G. (2018). (Eds.), *World Atlas of Desertification*. Luxembourg: Publication Office of the European Union.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., y Richer-Laflèche, M. (2008). Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12(3), 188-209. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2008\)12:3\(188\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(188))
- DOE. (2015). Decreto 49/2015, de 30 de marzo, por el que se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de Extremadura. *Diario Oficial de Extremadura (DOE)* de 06 de abril de 2015, núm. 64.
- EC. (2005). *Soil Atlas of Europe*. European Soil Bureau Network. European Commission, Luxembourg. Office for Official Publications of the European Communities. Recuperado de <http://esdac.jrc.ec.europa.eu>.
- El Azhari, A., Rhoujjati, A., El Hachimi, M., y Ambrosi, J. (2017). Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 464-474. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.051>
- Espinoza, A. y Vallejo, R. (2019). Absorción y bioacumulación de metales pesados de tres especies vegetales introducidas en la Amazonía ecuatoriana en relaves mineros (trabajo de grado). Escuela superior politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
- Fan, Y., Zhu, T., Li, M., He, J., y Huang, R. (2017). Heavy Metal Contamination in Soil and Brown Rice and Human Health Risk Assessment near Three Mining Areas in Central China. *Journal of Healthcare Engineering*, 3, 1-19. doi: <https://doi.org/10.1155/2017/4124302>
- Juwarkar, A.A., Nair, A., Dubey, K.V., Singh, S.K., y Devotta, S. (2007). Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. *Chemosphere*, 68, 1996-2002. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.027>
- Kazantis, G. (2000). Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 275-280.
- Keller, C., Hammer, D., Kayser, A., Richner, W., Brodbeck, M., y Sennhauser, M. (2003). Root development and heavy metal phytoextraction efficiency: comparison of different plant species in the field. *Plant and Soil* 249, 67-81. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1022590609042>
- Kushwaha, A., Rani, R., y Kumar, S. (2017). Mechanism of Soil-Metal-Microbe Interactions and their Implication on Microbial Bioremediation and Phytoremediation. *Environmental Science and Engineering*,

- Biodegradation and Bioremediation, 8. Eds. Kumar, P., Gurjar, B.R., Govil, J.N., Studium Press LLC, U.S.A.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., y otros. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394. doi: <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>
- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., y Muñoz-García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.
- Medina, K., y Montano, Y. (2014). Determinación del factor de bioconcentración y translocación de metales pesados en el *Juncus articus* Willd. Y *Cortadeira rudiusscula* Stapf, de áreas contaminadas con el pasivo ambiental minero Alianza-Ancash 2013 (tesis doctoral). Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo, Huaraz-Ancash, Perú.
- Mench, M., Schwitzguébel, P., Schroeder, J. P., Bert, V., Gawronski, S., y Gupta, S. (2009). Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification, and sequestration, and consequences to food safety. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 876. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0252-z>
- Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J.M., Carpena-Ruiz, R.O., y Esteban, E. (2008). Comparison of arsenic resistance in Mediterranean wild shrubs used in revegetation. *Chemosphere*, 71, 466-473. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.030>
- Moreno-Jiménez, E., Vázquez, S., O.Carpena-Ruiz, R., Esteban, E., y Peñalosa, J. (2011). Using Mediterranean shrubs for the phytoremediation of a soil impacted by pyritic wastes in Southern Spain: A field experiment. *Journal of Environmental Management*, 92(6), 1584-1590. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.022>
- MTERD. (2021). Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Recuperado de: https://prtr-es.es/informes/fichacomplejo.aspx?Id_Complejo=1916
- Oropesa, A.L., Gala, J.A., Fernández-Pozo, L., Cabezas, J., y Soler, F. (2019). Lead content in soils and native plants near an abandoned mine in a protected area of south-western Spain: an approach to determining the environmental risk to wildlife and livestock. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 30386-30398. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06197-5>
- Ortíz, I., Sanz, J., Dorado, M., y Villar, S. (2007). Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Informe de Vigilancia Tecnológica. España: Universidad de Alcalá, Dirección General de Universidades e Investigación.
- Rascio, N., y Navari-Izzo, F. (2011). Heavy Metal Hyperaccumulating Plants: How and Why Do They Do It? And What Makes Them So Interesting?. *Plant*

- Science, 180(2), 169-181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.08.016>
- Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Jaffre, T., Erskine, P.D., Echevarria, G. y van der Ent, A. (2017). A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *New Phytologist* 218(2), 407–411. doi: <https://doi.org/10.1111/nph.14907>
- Ross, S.M. (Ed). (1994). *Toxic metals in soil-plant systems*. Chichester, UK: Wiley.
- Smith, I.C. y Carson, B.L. (1977). *Trace Metals in the Environment: Vol. 1 – Thallium*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan. doi: <https://doi.org/10.1002/food.19790230917>
- Sun, Y. B., Zhou, Q. X., An, J., Liu, W. T., y Liu, R. (2009). Chelator-enhanced phytoextraction of heavy metals from contaminated soil irrigated by industrial wastewater with the hyperaccumulator plant (*Sedum alfredii* Hance). *Geoderma*, 150, 106-112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.016>
- Téllez, M. J., Carvajal, R. M., y Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtUMBRES. *Revista de la Facultad de Medicina*, 52(1), 50-61. Recuperado de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/revfacmed/article/view/43297>
- Vakharia, D.D., Liu, N., Pause, R., Fasco, M., y Bessette E. (2001). Effect of metals on polycyclic aromatic hydrocarbon induction of CYP1A1 and CYP1A2 in Human Hepatocyte Cultures. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 170, 93-103. doi: <https://doi.org/10.1006/taap.2000.9087>
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N. Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., y otros. (2009). Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 765–794. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0213-6>
- Vardhan, K.H., Kumar, P.S., y Panda, R.C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
- Wang, S., y Mulligan, C.N. (2004). Rhamnolipid Foam Enhanced Remediation of Cadmium and Nickel Contaminated Soil. *Water, Air, & Soil Pollution* 157, 315–330. doi: <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000038904.91977.f0>
- Wang, W., Wang, Z., Yang, K., Wang, P., Wang, H., Guo, L., Zhu, S., Zhu, Y., y He, X. (2020). Biochar application alleviated negative plant-soil feedback by modifying soil microbiome. *Frontiers in Microbiology*, 11, 799. doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00799>
- Winship, K.A. (1987). Toxicity of antimony and its compounds. *Adverse Drug Reactions and Acute Poisoning Review*, 6(2), 67-90.
- Zhou, S., Hursthouse, A., y Chen, T. (2019). Pollution Characteristics of Sb, As, Hg, Pb, Cd, and Zn in Soils from Different Zones of Xikuangshan Antimony Mine. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2019, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1155/2019/2754385>

- Zhuang, P., Zhi-An, L.I., Bi, Z., Han-Ping, X.I.A., y Wang, G. (2013). Heavy metal contamination in soil and soybean near the Dabaoshan Mine, South China. *Pedosphere*, 23(3), 298-304. doi: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60019-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60019-3)
- Zulfiqar, U., Farooq, M., Hussain, S., Maqsood, M., Hussain, M., Ishfaq, M. y otros. (2019). Lead toxicity in plants: Impacts and remediation. *Journal of Environmental Management*, 250, 109557. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109557>

EDITORIAL OCRONOS

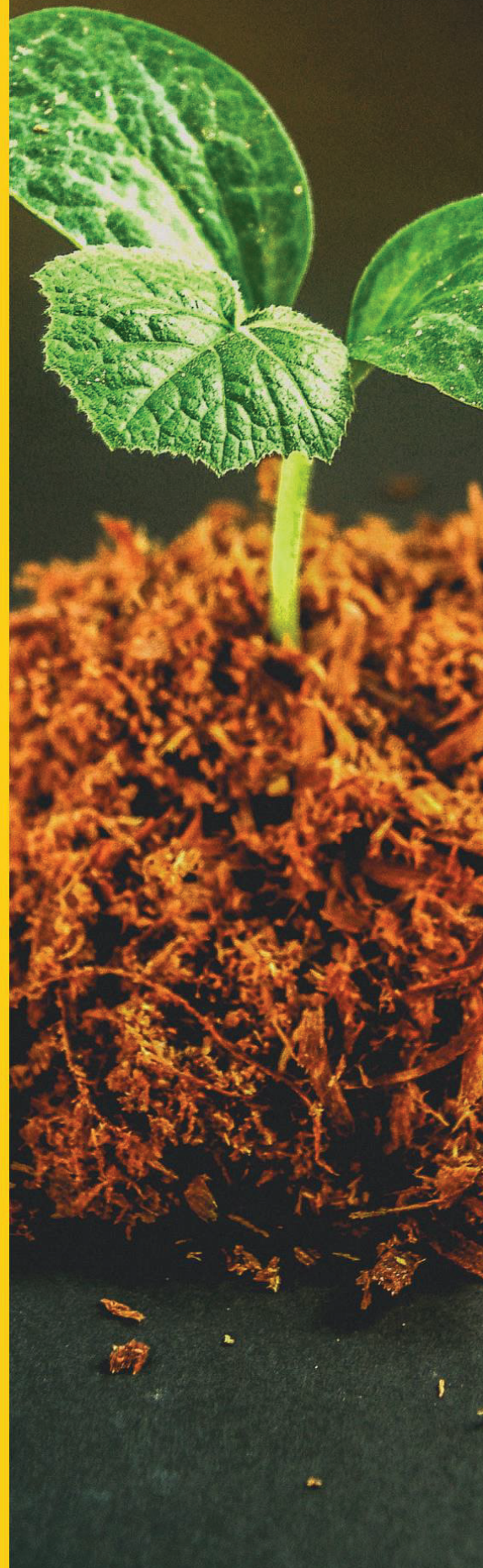
**DISTRIBUCIÓN DE METALES
PESADOS EN SUELOS Y
PLANTAS PRESENTES EN LOS
ALREDEDORES DE UNA
ANTIGUA MINA ABANDONADA**

Luis Fernández Pozo

María González Morales

M^a Ángeles Rodríguez González

María Blázquez Rodríguez



Distribución de metales pesados en suelos y plantas presentes en los alrededores de una antigua mina abandonada

Luis Fernández Pozo

María González Morales

M^a Ángeles Rodríguez González

María Blázquez Rodríguez

Distribución de metales pesados en suelos y plantas presentes en los alrededores de una antigua mina abandonada

© Luis Fernández Pozo, María González Morales, M^a Ángeles Rodríguez González, María Blázquez Rodríguez

ISBN: 978-84-18507-73-1

Edita: Editorial Científico Técnica Ocronos

<https://ocronos.com>

Reservados todos los derechos.

Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico. Incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información o sistema de reproducción, sin permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

RESUMEN

Actualmente, entre los distintos contaminantes existentes, el incremento en metales pesados es una de las preocupaciones a nivel mundial.

En el siglo XX, junto con el aumento poblacional, comenzaron actividades como la minería, que entre otras cosas liberaba contaminantes al medio, como los metales pesados.

La importancia de este estudio se debe a los efectos perjudiciales que tienen los metales pesados sobre el medio ambiente y la salud humana y la gran cantidad de minas abandonadas que hay en las proximidades de la localidad de Azuaga (Badajoz).

El desarrollo del proyecto ha consistido en el análisis fisicoquímico, caracterización química y mineralógica de las muestras de suelo, vegetación y minerales.

En el análisis fisicoquímico se han analizado los parámetros pH, Eh, Ce y densidad aparente de las muestras de suelo; en la caracterización química, con ayuda del LIBS, se ha obtenido la abundancia de metales pesados en las muestras de suelo y vegetación y, para finalizar, en la caracterización mineralógica mediante espectroscopía de rayos X se ha detallado la composición de las rocas.

ÍNDICE

RESUMEN.....	6
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Problemática de la minería metálica.....	7
1.2 Contaminación del suelo.....	11
1.3 Metales pesados en el suelo.....	19
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Localización de la zona de estudio.....	27
3.2 Muestreo.....	29
3.2.1 Toma de muestras de suelo.....	29
3.2.2 Toma de muestras de vegetación.....	31
3.3 Caracterización mineralógica de la roca.....	34
3.4 Caracterización fisicoquímica básica de los suelos.....	34
3.4.1 Determinación del pH.....	34
3.4.2 Determinación de la conductividad eléctrica.....	35
3.4.3 Determinación del potencial redox.....	35
3.4.4 Determinación de la densidad aparente.....	36
3.5 Caracterización química de suelo y vegetación.....	37
3.6 Equipo de medida utilizados.....	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1 Caracterización mineralógica.....	41
4.2 Caracterización fisicoquímica de los suelos.....	42
4.3 Caracterización química de los suelos.....	43
4.4 Caracterización química de la vegetación.....	45
5. CONCLUSIONES.....	50
6. BIBLIOGRAFÍA.....	51

VI JORNADAS DOCTORALES de la UNIVERSIDAD de EXTREMADURA

Dra. D^a. María Julia Marín Expósito, Secretaria Académica de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Extremadura (EDUEx), CERTIFICA que

María González Morales

ha presentado el póster titulado *Aceite esencial de Lavandula Stoechas L. Extracción y caracterización* en las VI Jornadas Doctorales de la Universidad de Extremadura organizadas por la Escuela Internacional de Doctorado y la Asociación de Doctorandos de la Universidad de Extremadura y que, dentro del Plan de Actividades Formativas Transversales de los Programas de Doctorado, se han celebrado el día 4 de noviembre de 2022 en la Facultad de Filosofía y Letras del Campus de Cáceres.

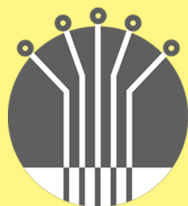
Y para que conste y surta los efectos oportunos, se expide la presente certificación en Badajoz, a 4 de noviembre de 2022,

Secretaria Académica de la EDUEx,

V^oB^o Director de la EDUEx,

Dra. D^a. María Julia Marín Expósito

Dr. D. Eduardo Ortega Rincón



**ASOCIACIÓN DE
DOCTORANDOS**
UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA



Código Seguro De Verificación	/jrKex294R5uwFuKThKbv==	Estado	Fecha y hora
Firmado Por	Eduardo Ortega Rincón - U00200178 Escuela Internacional de Doctorado	Firmado	17/11/2022 12:32:46
Observaciones	María Julia Marín Expósito	Firmado	17/11/2022 11:14:51
Url De Verificación	https://uex09.unex.es/vfirma/code//jrKex294R5uwFuKThKbv==		
Normativa	Este informe tiene carácter de copia electrónica auténtica con validez y eficacia administrativa de ORIGINAL (art. 27 Ley 39/2015).		





INTERRA
Instituto Universitario para el
Desarrollo Territorial Sostenible

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN:
DESARROLLO TERRITORIAL SOSTENIBLE**

Dr. José Juan de Sanjosé Blasco, profesor titular de universidad del área de conocimiento de Ingeniería Cartográfica, Geodésica y Fotogrametría y coordinador del Programa de Doctorado en Desarrollo Territorial Sostenible de la Universidad de Extremadura, en calidad de organizador del VIII Seminario en Desarrollo Territorial Sostenible, celebrado durante el año académico 2021-2022

CERTIFICO

que Dña. María González Morales ha presentado y defendido su proyecto de investigación titulado: “Minería metálica en fase de abandono: impactos en el medioambiente y en la salud de los ecosistemas”, en el VIII Seminario en Desarrollo Territorial Sostenible celebrado entre los días 2 y 3 de junio de 2022 de manera virtual.

Y para que conste, lo firmo en Cáceres a 3 de julio de 2022.

DE SANJOSE Firmado digitalmente
BLASCO por DE SANJOSE
JOSE JUAN - BLASCO JOSE JUAN -
13759082E 13759082E
Fecha: 2022.07.01
22:42:17 +02'00'

José Juan de Sanjosé Blasco
Coordinador del Programa de Doctorado en Desarrollo Territorial Sostenible
Universidad de Extremadura



IX Jornadas de Jóvenes Investigadores

Instituto de Cerámica y Vidrio
Madrid, España



Certificado de Participación

que se concede a

D./Da María González Morales

Ha participado en las IX Jornadas de Jóvenes Investigadores celebradas en Madrid, los días 24 y 25 de noviembre de 2021 en el Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC.

Y para que conste, se expide el presente Certificado en Madrid, a 25 de noviembre de 2021



SOCIETAT ESPANOLA
DE CERAMICA Y VIDRIO

Firmado digitalmente por RUBIO ALONSO
Nombre de reconocimiento (DN): c=ES,
o=CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS, ou=INSTITUTO DE
CERÁMICA Y VIDRIO, ou=INSTITUTO DE
CERÁMICA Y VIDRIO, ou=05395288,
serialNumber=dCNES-05395288V, cn=RUBIO
ALONSO FAUSTO, DN: 05395288V,
Fecha: 2021.11.27 15:06:34 +01'00'

RUBIO ALONSO
FAUSTO - DNI
05395288V

Fausto Rubio Alonso
Director Instituto de Cerámica y Vidrio





D. Eduardo Ortega Rincón, director de la Escuela Internacional de Postgrado (EIP) de la Universidad de Extremadura CERTIFICA que

María González Morales

ha presentado el póster titulado “Valoración de la erosión ocasionada por actividades mineras aplicando la tecnología LIDAR” en las V Jornadas Doctorales de la Universidad de Extremadura organizadas por el Vicerrectorado de Planificación Académica, la Escuela Internacional de Postgrado y la Asociación de Doctorandos de la Universidad de Extremadura y que, dentro del Plan de Actividades Formativas Transversales de los Programas de Doctorado, se han celebrado el día 5 de noviembre de 2021 de forma híbrida.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, se expide la presente certificación en Badajoz, a 5 de noviembre de 2021.

La Vicerrectora de Planificación Académica

El Director de la Escuela Internacional de Postgrado

Dra. D^a. Pilar Suárez Marcelo

Dr. D. Eduardo Ortega Rincón



#SALDELACUEVA



ASOCIACIÓN DE DOCTORANDOS
UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA



@DoctorandosUEX

#VIJDDADUEX



Código Seguro De Verificación:	bQvpqC6pGaiAsTlRymx8mg==	Estado	Fecha y hora	
Firmado Por	María Pilar Suárez Marcelo - Sede - Vicerrectora de Planificación Académica	Firmado	11/11/2021 11:25:13	
	Eduardo Ortega Rincón - U00200018 - Director de la Escuela Internacional de Postgrado	Firmado	10/11/2021 18:13:25	
Observaciones		Página	1/1	
Url De Verificación	https://uex09.unex.es/vfirma/code/bQvpqC6pGaiAsTlRymx8mg==			



INTERRA
Instituto Universitario para el
Desarrollo Territorial Sostenible



D. César Medina Martínez, como Secretario del Instituto Universitario de Investigación para el Desarrollo Territorial Sostenible – INTERRA, de la Universidad de Extremadura, y D. José Antonio Gutiérrez Gallego, como Presidente del Comité Organizador del Congreso Internacional Virtual sobre “*La Transferencia de los Resultados de la Investigación para el Desarrollo Territorial Sostenible*”, celebrado durante los días 14 a 16 de septiembre de 2021, expiden el siguiente

CERTIFICADO DE COMUNICACIÓN

para hacer constar que D./D.^a **María González Morales** ha participado en el citado Congreso presentando la comunicación titulada:

Potencial fitorremediador de la especie *Retama sphaerocarpa* en la gestión de ecosistemas de áreas mineras

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firmamos en Cáceres, a 20 de septiembre de 2021

El Presidente del Comité Organizador

Fdo. D. José Antonio Gutiérrez Gallego

El Secretario del INTERRA

Fdo. D. César Medina Martínez



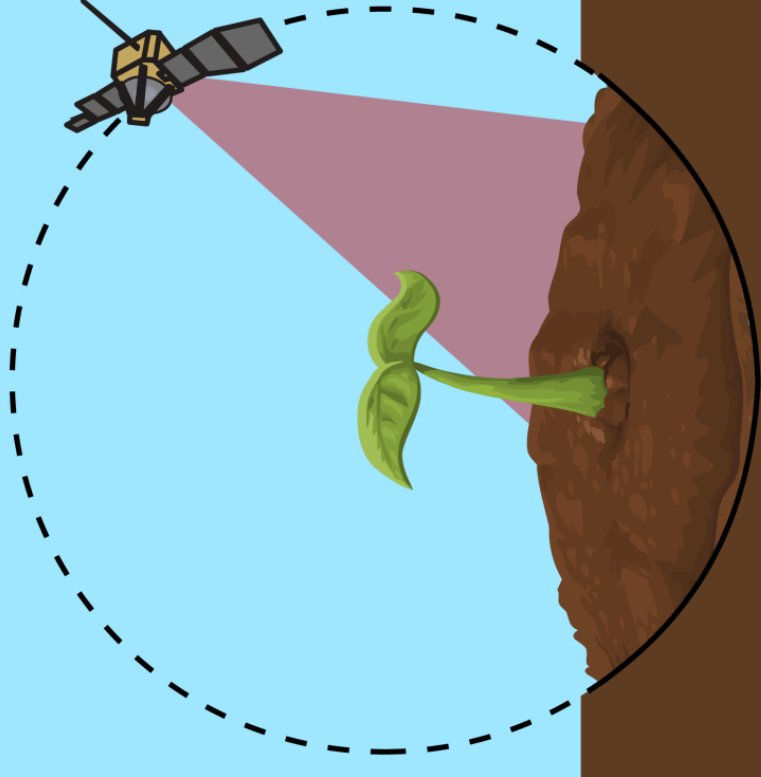
Código Seguro De Verificación:	Estado	Fecha y hora
Firmado Por	Firmado	23/09/2021 23:33:15
	Firmado	23/09/2021 13:34:35
Observaciones	Página	19/47
Url De Verificación	https://uex09.unex.es/vfirma/code/nrYPtHt30iisLfM8iflPow==	



Congreso Ibérico
**Suelo y Desarrollo Sostenible:
Desafíos y Soluciones**

17-18 Junio 2021

Faculdade de Ciências - Universidade do Porto
Congreso online



Maria González Morales participó en el CISDS con la comunicación póster con el título “Aplicación de la tecnología LIDAR en el estudio de procesos erosivos en un área minera abandonada”,

Porto, 21 de junio 2021
La Comisión Organizadora