



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
**ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**  
**TESIS DOCTORAL**

**Riesgos para la salud humana por arsénico y metales  
pesados en suelos/sedimentos costeros  
potencialmente contaminados**

**D<sup>a</sup>. Lucía Belén Martínez Martínez**

**2024**





**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
**ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**  
**TESIS DOCTORAL**

**Riesgos para la salud humana por arsénico y metales  
pesados en suelos/sedimentos costeros  
potencialmente contaminados**

Autora: D<sup>a</sup>. Lucía Belén Martínez Martínez  
Directoras: D<sup>a</sup> María José Martínez Sánchez y  
D<sup>a</sup> Carmen Pérez Sirvent





UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD  
DE LA TESIS PRESENTADA EN MODALIDAD DE COMPENDIO O ARTÍCULOS PARA  
OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

*Aprobado por la Comisión General de Doctorado el 19-10-2022*

D./Dña. Lucía Belén Martínez Martínez

doctorando del Programa de Doctorado en

Ciencias Forenses

de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad Murcia, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y titulada:

Riesgos para la salud humana por arsénico y metales pesados en suelos/sedimentos costeros potencialmente contaminados.

y dirigida por,

D./Dña. María José Martínez Sánchez

D./Dña. Carmen Pérez Sirvent

D./Dña.

**DECLARO QUE:**

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Además, al haber sido autorizada como compendio de publicaciones o, tal y como prevé el artículo 29.8 del reglamento, cuenta con:

- *La aceptación por escrito de los coautores de las publicaciones de que el doctorando las presente como parte de la tesis.*
- *En su caso, la renuncia por escrito de los coautores no doctores de dichos trabajos a presentarlos como parte de otras tesis doctorales en la Universidad de Murcia o en cualquier otra universidad.*

Del mismo modo, asumo ante la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada, en caso de plagio, de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Murcia, a 16 de julio de 2024

Fdo.:

*Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.*





UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

D. María José Martínez Sánchez, Catedrática de Universidad del Área de Edafología y Química Agrícola en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Riesgos para la salud humana por arsénico y metales pesados en suelos/sedimentos costeros potencialmente contaminados", realizada por D. Lucía Belén Martínez Martínez, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 3 de Junio de 2024

Mod:T-20





UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

D<sup>ña</sup>. Carmen Pérez Sirvent, Catedrática de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Riesgos para la salud humana por arsénico y metales pesados en suelos/sedimentos costeros potencialmente contaminados", realizada por D. Lucía Belen Martínez Martínez, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 3 de Junio de 2024

CARMEN|  
PEREZ|  
SIRVENT|

Firmado  
digitalmente por  
CARMEN|PEREZ|  
SIRVENT  
Fecha: 2024.06.03  
22:33:40 +02'00'

Mod:T-20



*A mis padres*



*“Todo es veneno, nada es veneno, sólo la dosis hace el veneno”*

*Paracelso*



## *Agradecimientos*

En primer lugar, quería dar las gracias en estas páginas a todas aquellas personas que han luchado por mí y se han esforzado al máximo para que esta Tesis saliera adelante.

A mis directoras de Tesis D<sup>a</sup> María José Martínez Sánchez y Carmen Pérez Sirvent, gracias por estar ahí y no dejar que cayera en los malos momentos que han sido unos cuantos, habéis sido de gran ayuda tanto en la parte académica como en la personal. Gracias de todo corazón

A mis compañeros de artículos Carmen Hernández, Inés Agudo, José Molina, M<sup>a</sup> Luz García Lorenzo, Salvadora Martínez, Xabier Arroyo y Jaime Bech, por haberme permitido utilizar estos artículos para realizar esta Tesis

Al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología por haberme permitido utilizar todas las instalaciones para realizar esta Tesis y a todas las personas que lo componen que siempre han estado ahí ayudándome en todo lo que necesitaba: Feli, Asun, Pura, María José, Antonio y Luis. Muchas gracias de corazón.

A mis compañeros de todos estos años, que han seguido su camino por otros lares, muchas gracias por todo, por los buenos momentos y por las risas que nos hemos echado, Inés, Carmen, M<sup>a</sup> Luz, Ascen, Víctor, Eva, William...

A Salvi, muchas gracias por toda tu ayuda en todos estos años. Espero que sigamos ayudándonos muchos años más.

A M<sup>a</sup>Carmen (Huerty), gracias por tus estupendos mapas.

A D<sup>a</sup> Purita por ser mi maestra, compañera y amiga. Gracias por todo lo que ha hecho por mí

A mis amigos y familia por estar siempre dándome ánimos.

A mi tía María José, no sé cómo te voy a pagar todo lo que has hecho por mí durante toda mi vida. Espero poder devolvértelo algún día.

A mis “abuelitos” Pepe, María, Lucía y José Pedro allá donde estén seguro que estarán muy contentos.

A mi “papi”, ¡Cuánto te echo de menos!

A mi madre, gracias por estar siempre ahí, por aguantarme en los malos y difíciles momentos sin una mala cara. Te quiero mucho

A todos ellos mil gracias.



# ÍNDICE



# ÍNDICE

I.- INTRODUCCIÓN GENERAL .....	1
I.1 Presentación de los trabajos y justificación de la unidad científica de la tesis doctoral.....	1
I.2.- Contexto .....	6
1.-Nexus Minería metálica-Zonas costeras Salud humana-metales pesados .....	6
2. Metales pesados/Metaloides en el suelo .....	8
2.1. Niveles de fondo.....	8
2.2.-Movilización de metales pesados y arsénico (elementos potencialmente tóxicos (EPTs), en diferentes situaciones medioambientales.....	14
3. Problemática ambiental y para la salud humana en zonas mineras y sus áreas de influencia .....	17
3.1.- Minas abandonadas en el mundo y sus áreas de influencia .....	17
3.2.-Accidentes con repercusión en la salud de las personas.....	21
3.3. Impactos para los ecosistemas y la salud humana producidos por la minería.....	22
3.4.-Directivas, Inventarios y protocolos de actuación en minas abandonadas .....	25
4. Proceso de evaluación de riesgos .....	28
4.1. Planteamiento del problema .....	31
4.1.1. Modelo conceptual de contaminación del área minera y su zona de influencia. ....	33
4.2. Análisis de riesgos.....	34
4.2.1. Evaluación de los efectos .....	34
4.2.1.1. Identificación de peligros en zonas costeras con influencia minera.....	34
4.2.1.2.- Dosis-Respuesta (Efecto) .....	39
• Dosis de contaminante .....	39
• Respuesta del cuerpo humano (Efectos) .....	40
• Análisis de la toxicidad.....	42
• Bioaccesibilidad y Bioasimilabilidad.....	45
4.2.2.- Evaluación de la Exposición.....	47
4.2.2.1. Vías y receptores.....	48
4.2.2.2. Cuantificación de la exposición.....	49
4.3. Caracterización del riesgo.....	51
4.3.1.-Cálculo del riesgo .....	51
II. RESUMEN GLOBAL.....	53
Resumen.....	55
Abstract .....	65
III. ARTÍCULOS .....	59
III.1.- APORTACIÓN 1 .....	74
III.2.- APORTACIÓN 2 .....	80
III.3 APORTACIÓN 3 .....	86
IV. BIBLIOGRAFIA INTRODUCCION .....	92



# **I. INTRODUCCION GENERAL**



## **I.- INTRODUCCIÓN GENERAL**

### **I.1 Presentación de los trabajos y justificación de la unidad científica de la tesis doctoral**

La Tesis Doctoral “Riesgos para la salud humana por arsénico y metales pesados en suelos/sedimentos costeros potencialmente contaminados” se presenta bajo la modalidad de “Compendio de Publicaciones”:

Aportación 1. Potential bioavailability assessment and distribution of heavy metal(oids) in cores from Portman Bay (SE, Spain). Publicada mayo 2019.

<https://doi.org/10.1144/geochem2018-054>.

Aportación 2. Assessment of risk from lead intake in mining areas: proposal of indicators. Publicada Junio2021. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00995-y>

Aportación 3. Uptake of potentially toxic elements by edible plants in experimental mining Technosols: preliminary assessment. Publicada Octubre 2021. Environ Geochem Health (2022) 44:1649–1665. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01091-x>

Las zonas con desarrollo de minería metálica, sobre todo las abandonadas, son zonas críticas y muy complejas, que presentan un riesgo para la salud de las personas, porque son emplazamientos con grandes volúmenes de residuos mineros de muy diferente composición, balsas de lodos de flotación, huecos de cortas, pozos, rocas encajantes más o menos trituradas, artefactos mineros, residuos de otras sustancias que se utilizan en los procesos flotación, etc. Todo ello lleva consigo que presenten un riesgo físico para las personas, y un riesgo por la presencia de elementos químicos potencialmente tóxicos EPTs, como son los metales pesados y metaloides como el arsénico, que han sufrido una gran dispersión, migrando a diferentes compartimentos, suelos adyacentes a los focos, aguas, aire, biota.

Existe una problemática en las zonas mineras abandonadas, por el gran número existente a nivel mundial, pero, sobre todo, para aquellas que se encuentran en las cuencas vertientes de zonas costeras. Esto se debe a que suministran una gran cantidad de metales pesados y arsénico, que se dispersan y contaminan los suelos y las aguas circundantes, creando un riesgo para la salud de las personas que residen en su zona de influencia, y

para los suelos de cultivo afectados en mayor o menor medida, y que producen alimentos que pueden contaminarse con dichos elementos potencialmente tóxicos.

A partir de las investigaciones propias que se han realizado en años anteriores a esta Tesis, y de la bibliografía consultada, se ha comprobado que, a pesar de ser un tema ampliamente estudiado a nivel mundial, hay numerosas lagunas de conocimiento en el tema de estudio, y se puede aportar conocimientos para minimizar las incertidumbres existentes.

➤ **Plan de trabajo desarrollado**

Premisas de partida:

1. **Las zonas costeras con influencia de minas abandonadas y núcleos de población** en ellas, presentan un riesgo potencial de contaminación y afección a las personas. Por ello es necesario **rehabilitar** y, se debe realizar las siguientes acciones:
  - **Planteamiento global** de sectorización para priorizar zonas de actuación.
  - **Actuaciones locales** en diferentes escenarios
2. Selección de **escenarios críticos**
3. **Lagunas de conocimiento/ Incertidumbres asociadas**

En función de estas premisas se planteó esta investigación para la Tesis Doctoral, cuyos **Objetivos principales** son:

*“Aportaciones a la resolución de incertidumbres para el cálculo/estimación del riesgo para la salud humana por elementos potencialmente tóxicos, por arsénico y metales pesados, en especial el plomo, en suelos/ sedimentos contaminados por actividades mineras abandonadas en zonas costeras”.*

**Selección de zona de estudio:** Sierra Minera Cartagena-La Unión, con propuestas de rehabilitación.

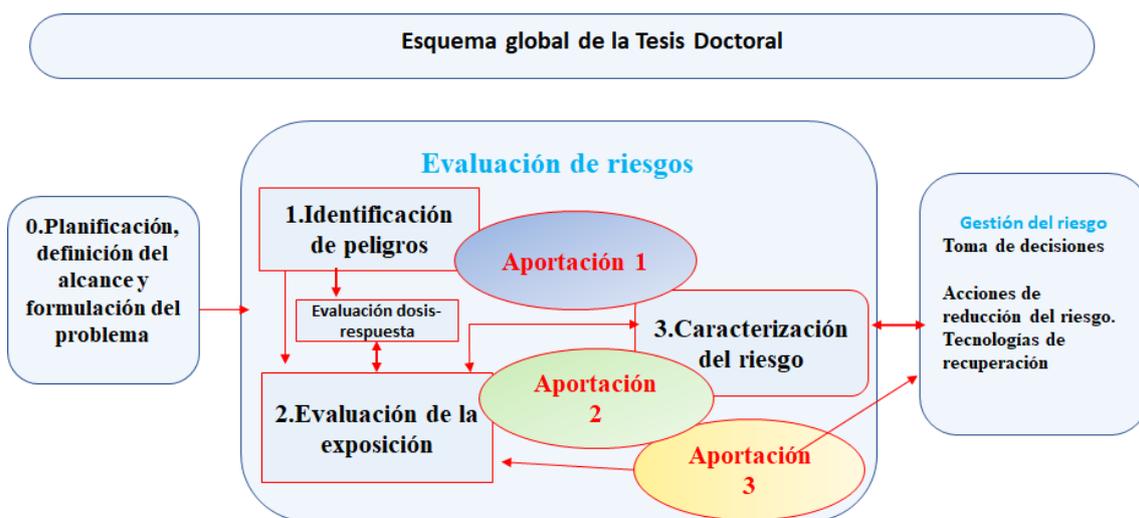
**Selección de escenarios:**

1. **Escenario 1. Acción local: Uso residencial**, en playa afectada, a rehabilitar:  
Bahía de Portman

2. **Escenario 2. Acción global: Algoritmo para la sectorización** de la Sierra Minera y su área de influencia, seleccionando el plomo como metal pesado por su alto nivel de incertidumbre en la relación dosis- respuesta.
3. **Escenario 3. Acción local y propuesta de rehabilitación:** Uso agrícola: Suelos de cultivo afectados por EPTs, del Campo de Cartagena, y proyecto piloto para su rehabilitación.

En función de lo anteriormente expuesto, se ha desarrollado esta investigación, que se **presenta en tres aportaciones citadas anteriormente, con un objetivo principal común que hace de hilo conductor**, y cuyos planteamientos, objetivos específicos, metodologías específicas, resultados y conclusiones, responde a las acciones planteadas para el global de la Tesis Doctoral.

➤ El esquema global de la Tesis Doctoral es el siguiente:



Las 3 aportaciones responden al conjunto de “Evaluación de riesgos” para la salud de las personas en áreas mineras de zonas costeras, cubriendo las 3 etapas y aportando resultados para la Gestión del riesgo.

La **Aportación 1** se enmarca en el Escenario 1 de Actuación local, en la Bahía de Portman, se realiza un profundo conocimiento de los contaminantes, tanto en superficie como en profundidad, de la movilización de metales y arsénico en diferentes condiciones ambientales, que pueden suministrar metales que puedan estar biodisponibles para la exposición de las personas, y se caracteriza el riesgo de paso a las aguas de playa, con la

consiguiente repercusión en las personas. Sus resultados servirán para la toma de decisiones de recuperación de la Bahía.

La **Aportación 2**, se refiere a una Actuación global en la Sierra Minera de Cartagena la Unión, con aportaciones en las incertidumbres metodológicas para la sectorización de la Sierra Minera, con una comparación metodológica, y con propuesta de algoritmo para el cálculo/estimación del riesgo, factor clave en la etapa de Evaluación de la exposición de las personas, y propuesta de indicadores en función de la peligrosidad de la fuente contaminante.

En la **Aportación 3**, referida al Escenario de suelos de cultivo, que es otra de las vías de transferencia en la que metales pesados y arsénico pueden llegar a los seres humanos, por los alimentos que se cultiven allí y se consuman. Se realiza una experiencia piloto *in vivo*, para observar la transferencia de arsénico y metales pesados a los diferentes cultivos de consumo, y contribuir a disminuir la incertidumbre de los resultados obtenidos *in vitro* por los métodos de transferencia de arsénico y metales pesados del suelo a la planta, y por tanto de la bioasimilabilidad de la planta y la posible accesibilidad a las personas por su consumo.

Como se observa en el Esquema global de la Tesis Doctoral que se presenta como compendio de publicaciones, el cuerpo global es “Análisis de riesgos”, va precedido de una **Etapa cero** de planificación. Por ello, se ha considerado interesante, incluir como “Introducción general” un capítulo de contextualización del tema investigado, en el que se hace una revisión bibliográfica del “Estado del Arte” de la problemática en zonas costeras con influencia minera, y antecedentes. En este capítulo se incluyen: 1) Propiedades de los estresores (metales pesados y arsénico), de sus niveles de fondo en suelos no contaminados de la zona de estudio, 2) Las áreas mineras metálicas abandonadas a nivel mundial y sus zonas de influencia, 3) Reglamentación existente aplicable en zonas mineras, 4) Metodologías de evaluación de riesgos en la zona de estudio.

- **Otras aportaciones de investigaciones anteriores a la Tesis doctoral de interés para la ejecución de esta Tesis**

Dada la importancia, que la investigación realizada con anterioridad a la Tesis, ha tenido para la formación de la Doctoranda, en la que ha participado, y que ha dado lugar a las siguientes publicaciones, es por lo que consideramos que su influencia en el

conocimiento de los diferentes procesos que suceden en estas zonas mineras, junto a metodologías analíticas, de campo, etc, han influido positivamente en la ejecución de esta investigación que se presenta actualmente para esta Tesis Doctoral:

- Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., García-Lorenzo, M. L., Martínez-Martínez, L. B., & Pérez-Sirvent, C. (2011). Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities. *Geoderma*, 160(3), 535-541.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.11.001>
- Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L. B., & Pérez-Sirvent, C. (2013). Importance of the oral arsenic bioaccessibility factor for characterising the risk associated with soil ingestion in a mining-influenced zone. *Journal of Environmental Management*, 116, 10-17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.009>
- Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., González, E., Pérez-Espinosa, V., Martínez-López, S., Hernández, C., Molina, J., & Martínez, L.B. (2014). Critical zone remediation by using environmental geoengineering projects. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 392-398.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.070>
- Martínez Sánchez, M.J. García Lorenzo, M.L., Martínez López, S., Martínez Martínez, L.B., Hernández Pérez, C. y Pérez Sirvent, C. (2015). El análisis de riesgos para la salud humana, en el paradigma de la gestión de suelos contaminados: El caso de la Bahía de Portmán. *Revista De Salud Ambiental*, 15(2)
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Martínez-López, S., Hernández, C., Martínez, L. B., Molina, J., & Bech, J. (2017). Chapter 11 - Proposals for the remediation of soils affected by mining activities in southeast Spain. *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils* (pp. 297-328). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00011-6>
- Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., Martínez-López, S., Bech, J., Hernández, C., Martínez, L. B., & Molina, J. (2017). Chapter 13 - Ecoefficient in situ technologies for the remediation of sites affected by old mining activities: The case of Portman bay. *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils* (pp. 355-373). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00013-X>

## I.2.- Contexto

### 1.-Nexus Minería metálica-Zonas costeras Salud humana-metales pesados

Las zonas costeras son las más dinámicas de la Tierra, donde interactúan el suelo, la atmósfera, el mar y el agua dulce. Por ello, son zonas muy vulnerables y sensibles al cambio climático. Es un recurso limitado, por su extensión espacial acotada, ya que es una franja litoral de anchura variable, con diferentes condiciones naturales, económicas y sociales. Su carácter de interfase le confiere una gran diversidad de ambientes y recursos. Todo ello, hace que estas áreas sean proclives al asentamiento de poblaciones a lo largo de la historia, más del 60% de la población mundial reside dentro de un radio de 60 km de una zona costera. Además, el 80% de las ciudades más grandes del mundo están situadas a orillas del mar o de un lago (CE, 1999; AEMA, 2008; Serrano et al.,2022).

La relación hidrológica entre las zonas costeras y sus cuencas hidrográficas vertientes es un factor que afecta las actividades productivas, la biodiversidad y las fuentes de recursos (por ejemplo, turismo, agricultura, minería, urbanización, etc.) que llevan a cabo las personas dentro de ellas.

Existen numerosas actividades minero-metálicas que se realizan en las cuencas vertientes de zonas costeras. Se trata de “*zonas críticas de elevado interés*”, entendiéndose por ello que son “*territorios amenazados por desequilibrios medioambientales de origen antrópico, que hayan soportado actividades mineras y áreas de influencia de las mismas, con especial atención a las que se encuentran en climas áridos, donde el agua es un recurso escaso*” (Pérez Sirvent et al., 2017)

Las minas minero-metálicas han sido explotadas desde la antigüedad (fenicios, romanos, etc), siendo un motor para la economía mundial, aportando servicios ecosistémicos, tanto ambientales como socioeconómicos (Amils et al., 2014; Ding et al.,2018).

Pero, por otra parte, cuando las explotaciones mineras están en la cuenca vertiente de una zona costera, presentan un gran riesgo para las personas y para el medio ambiente, porque son un foco de contaminación de metales pesados y metaloides, como el arsénico, a lo que se unen las condiciones climáticas y los mecanismos de transporte de sedimentos, sobre todo en las regiones mediterráneas. Hay una conexión entre la minería metálica, las

zonas costeras, la población, la contaminación por metales pesados y los riesgos para la salud de las personas (Figura 1.1). Un ejemplo es la Bahía de Portman (Murcia), figura 1.2.



Figura 1.1.- *Nexus Minería metálica-Zonas Costeras-Salud humana-Metales Pesados*



Figura 1.2.-*Contaminación de metales pesados por residuos mineros abandonados en zonas costeras con influencia directa en la población urbana, concretamente en Portman (Grupo de Investigación Contaminación de suelo, Universidad de Murcia).*

## **2. Metales pesados/Metaloides en el suelo**

### ***2.1. Niveles de fondo.***

En términos generales, se define como metal pesado a aquel elemento cuya densidad es igual o mayor a  $6 \text{ gr/cm}^3$  en su forma elemental (Kabata-Pendias et al., 1992), o cuyo número atómico es mayor a 20 (excluyendo alcalinos y alcalino-térreos). Estos metales se encuentran en la corteza terrestre en una concentración inferior al 0,1% y casi siempre menor al 0,01%. Además, existen otros elementos químicos como el arsénico, bario, boro y selenio, que, aunque son considerados metales ligeros o no metales, se agrupan junto a los metales pesados debido a sus orígenes y comportamientos asociados.

La exposición de los seres humanos a los metales pesados es inevitable, dado que están presentes en los ciclos biogeoquímicos que regulan su distribución y cantidad en diferentes componentes del medio ambiente, como el suelo, el agua, el aire y la biota(alimentos).

Estos metales pueden tener un origen natural, dependiendo de la composición del material original y los procesos edafogenéticos, así como un origen antrópico, que se refiere a la intervención humana en la introducción de estos elementos al medio ambiente como resultado de actividades humanas, así como en la modificación de su forma química o bioquímica en la que se encuentran (Pérez Sirvent et al., 2007).

Un conjunto de elementos metálicos de gran peso, pueden ser considerados como oligoelementos, indispensables para la existencia de los seres vivos en bajas concentraciones (cantidades traza). Sin embargo, en concentraciones elevadas resultan tóxicos. Dentro de este conjunto se encuentran el níquel, el manganeso, el selenio y el zinc.

En otro conjunto de metales sin función biológica conocida, se agrupan aquellos cuya presencia en los organismos vivos ocasiona disfunciones, presentando una alta toxicidad y acumulándose en los tejidos. Entre ellos se destacan el cadmio, mercurio, plomo, cobre, antimonio y bismuto (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007).

Estos minerales tienden a acumularse a lo largo del tiempo. Con frecuencia, se encuentran en forma de cationes que interactúan de manera intensa con la estructura del suelo, lo cual puede resultar en que, incluso a concentraciones elevadas, se encuentren en formas químicas no disponibles para los seres vivos.

No obstante, pueden transformarse en formas móviles debido a cambios en las condiciones ambientales, modificaciones en el uso del suelo o cuando la capacidad de autodepuración del suelo se satura.

Los metales pesados de origen local se originan en áreas contaminadas y se manifiestan en las áreas circundantes a la fuente de contaminación, estableciendo una conexión directa con el origen de la misma. Estos metales suelen estar asociados con la actividad minera, las instalaciones industriales, los vertederos y otras instalaciones, ya sea en funcionamiento o después de su cierre.

Las fuentes difusas se encuentran comúnmente vinculadas con:

- La dispersión de metales pesados, tanto en forma soluble como particulada, a lo largo de extensas áreas que a menudo se encuentran alejadas de la fuente de origen. Estos aportes están relacionados con la deposición de estos metales a través del agua y el viento.
- Prácticas agrícolas que también pueden ser consideradas como una fuente difusa de metales en el suelo (Kabata-Pendias, 1995; Adriano, 2001; Vidal, 2002; Pérez Sirvent et al., 2003; Vidal et al., 2004).
- Los metales traza movilizados por el transporte a través del aire (Alloway, 1995; Förstner, 1995; Sánchez de la Campa, et al., 2015)

Los niveles de metales pesados en los suelos varían de forma natural, con concentraciones que oscilan entre 1 y 1500 mg/kg para Cr, Zn, Ni y Pb, entre 0.1 y 250 mg/kg para Co, Cu y As, y entre 0.01 y 2 mg/kg para Hg y Cd, según lo indicado por Bowen (1979).

Los Niveles de Fondo de metales pesados, se expresan con el valor de la mediana, reflejan "la concentración natural de sustancias presentes en los suelos de una región geográfica específica". Estos niveles son fundamentales para evaluar y determinar los valores de referencia o intervención, que son utilizados para la gestión y uso del suelo (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007; Galán et al., 2014; Galán et al., 2008).

El establecimiento de valores de referencia (mediana, expresados en ppm) se ha realizado en diversos países (Tabla 2.1) con el propósito de evaluar la calidad de los suelos y elaborar un inventario de puntos contaminados (Macklin, 2023). En España, varias Comunidades Autónomas han establecido dichos niveles (Tabla 2.2) utilizando valores promedio, a excepción de Andalucía que utiliza la mediana (Junta de Andalucía, 1999). En la Comunidad Autónoma de Madrid (De Miguel et al., 2002), en Aragón

(Navas et al., 2002), en Cataluña (Junta de residuos de Cataluña, 2009) y en el País Vasco (IHOBE, 1994) se fijaron los niveles de referencia para algunos metales.

Tabla 2.1.- *Contenido de metales pesados en suelos de diferentes países y en Comunidades Autónomas de España (Modificado de Macklin,2023)*

Metales												
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Tl	Zn
<b>Canadá</b>	5	200	0,5	10	2,5	30	0,1	2	20	25	0	60
<b>Francia</b>	0	0	0,13	13,9	8-64	12,4	0	0	29,7	31,2	0,29	72
<b>Gran Bretaña</b>	0,1-40	0	0,01-1	1,0- 40	5-500	2-100	0,1-0,5	0,2-5	5-500	2-200	0	10-300
<b>Suecia</b>	0	0	0	17	39	14	0	0	12	28	0	49

Tabla 2.2.- *Concentraciones de metales pesados en suelos de Comunidades Autónomas de España (Junta de Andalucía,1999), Madrid (De Miguel et al., 2002), Aragón (Navas et al.,2002), Cataluña (Junta de residuos de Cataluña,2009) y País Vasco (IHOBE,1994).*

Metales														
		As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sn	Tl	Zn
<b>Andalucía</b>	<b>0-20cm</b>	≤ 10	0	0	≤12	≤70	0	0	0	≤ 29	≤ 24	0	0	≤ 56
	<b>20-40 cm</b>	≤ 9	0	0	≤11	≤68	0	0	0	≤ 29	≤ 20	0	0	≤ 51
<b>Aragón</b>		11,8	0	0,75	7,0	21,0	10,3	0,23	0	19,3	8,3	0	0	55,6
<b>Cataluña</b>		11,6	74,0	0,3	10,1	27,5	22,5	0,3	1,2	20,2	32,6	3,7	0,5	70
<b>Madrid</b>		9,9	0	0,1	5,6	14,9	9,5	0,03	0,3	9,0	15,6	0	0,2	38,5
<b>País Vasco</b>		0	0	0,35	9,6	28,5	13,3	0,23	1,25	17	25,4	0	0	64

En la Región de Murcia, se han analizado doce metales pesados y metaloides en suelos no contaminados y calculado los niveles de fondo (Tabla 2.3), los cuales se han dividido en 4 zonas y se han clasificado en función de 4 grupos mineralógicos definidos utilizando los datos de toda la Región (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007). La zona 3a, Campo de Cartagena, figura 2.1, es la zona minera estudiada.

Tabla 2.3.- Concentraciones de niveles de fondo de metales pesados u metaloides(mg/kg) en suelos no contaminados de la Región de Murcia por zonas. (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent,2007)

	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Zona 3</i>	<i>Zona 4</i>	<i>Global</i>
<i>Antimonio</i>	1,10	1,60	0,80	1,10	1,00
<i>Arsénico</i>	5,10	6,50	7,00	8,10	6,90
<i>Cadmio</i>	0,40	0,20	0,32	0,12	0,26
<i>Cinc</i>	16,30	32,90	41,40	55,20	38,20
<i>Cobalto</i>	5,40	9,30	9,30	7,70	8,10
<i>Cobre</i>	12,40	22,60	12,60	18,70	16,80
<i>Cromo</i>	24,00	41,40	40,40	44,60	37,90
<i>Mercurio</i>	0,05	0,05	0,37	0,05	0,05
<i>Níquel</i>	18,70	25,00	21,70	16,80	19,40
<i>Plomo</i>	2,50	3,10	9,30	9,80	5,40
<i>Selenio</i>	0,26	0,34	0,57	0,22	0,36
<i>Talio</i>	0,40	0,35	0,12	0,10	0,20

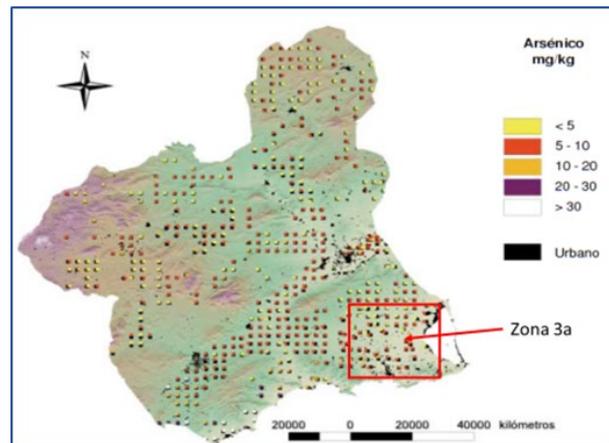


Figura 2.1.- Representación espacial de los puntos de muestreo para los Niveles de Fondo de metales pesados y metaloides en la zona 3a marcada (Campo de Cartagena) (Pérez-Sirvent y Martínez Sánchez, 2007)

En la tabla 2.4, se observan los niveles de fondo de suelos del Campo de Cartagena, en dos grupos mineralógicos, que son los materiales predominantes en dicha zona.

Tabla 2.4.- Concentraciones de Valores de fondo de metales pesados (mg/kg) en suelos del Campo de Cartagena por grupos mineralógicos existentes en la zona. (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent,2007)

	GRUPO 3	GRUPO 4
<b>Antimonio</b>	1	2
<b>Arsénico</b>	12	16
<b>Cadmio</b>	0,6	0,5
<b>Cinc</b>	96	90
<b>Cobalto</b>	16	21
<b>Cobre</b>	23	30
<b>Cromo</b>	67	114
<b>Mercurio</b>	1,4	1,7
<b>Níquel</b>	37	57
<b>Plomo</b>	43	57
<b>Selenio</b>	1,8	1,5
<b>Talio</b>	0,2	0,4

Por otra parte, se han calculado en diversos materiales litológicos de la Región de Murcia (López Sánchez, 2014), Tabla 2.5, los niveles de fondo de metales pesados y metaloides. Se han reclasificado los diferentes materiales en 9 grupos litológicos cuyas siglas son:

**GL 2:** Aluvial, **GL 4:** Trías, **GL 5:** Conglomerado Calcáreo, **GL 7:** Rocas carbonatadas consolidadas, **GL 8:** Coluvial, **GL 9:** Cuaternario indiferenciado, **GL 10:** Margas, **GL 14:** Metamórficas, **GL 16:** Limos Rojos y Costras.

Tabla 2.5 Concentraciones de niveles de fondo de metales pesados y metaloides de suelos de la Región de Murcia por grupo litológico (mg/kg). (López Sánchez, 2014)

	<b>GL 2</b>	<b>GL 4</b>	<b>GL 5</b>	<b>GL 7</b>	<b>GL 8</b>	<b>GL 9</b>	<b>GL 10</b>	<b>GL 14</b>	<b>GL 16</b>
<b>Antimonio</b>	0,35	1,38	1,30	1,25	0,57	0,52	1,33	4,62	0,57
<b>Arsénico</b>	5,95	7,16	6,78	6,03	6,89	6,13	6,92	17,74	6,95
<b>Cadmio</b>	0,26	0,15	0,46	0,34	0,35	0,21	0,33	0,35	0,25
<b>Cobalto</b>	7,59	9,39	5,77	7,60	8,78	9,58	7,34	17,82	10,45
<b>Cobre</b>	16,07	23,54	18,82	19,00	17,78	24,33	14,76	39,44	10,07
<b>Cromo</b>	36,04	42,47	29,89	28,11	49,16	45,91	39,76	83,14	26,72
<b>Mercurio</b>	0,00	0,04	0,00	0,20	0,03	0,16	0,07	0,00	0,17
<b>Níquel</b>	19,98	23,65	16,68	18,97	24,71	21,60	20,23	41,58	16,45
<b>Plomo</b>	3,51	3,81	1,8	5,11	4,6	3,6	2,61	9,4	14,78
<b>Selenio</b>	0,26	0,25	0,21	0,41	0,33	0,39	0,30	0,41	0,45
<b>Talio</b>	0,42	0,32	0,35	0,43	0,37	0,11	0,38	0,70	0,10
<b>Zinc</b>	27,44	28,78	23,82	25,84	39,50	33,00	32,21	78,30	22,60

## ***2.2.-Movilización de metales pesados y arsénico (elementos potencialmente tóxicos (EPTs), en diferentes situaciones medioambientales.***

Los EPTs presentes en el suelo, pueden ser transferidos a diferentes medios a través de cuatro vías, según Martínez Sánchez y Pérez Sirvent (2007). Estos pueden:

1. Permanecer fijados en el suelo, en la solución del suelo o adheridos a las partículas del suelo por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
2. Ser transportados hacia la atmósfera mediante la volatilización o arrastrados en forma de partículas por el viento.
3. Desplazarse hacia las aguas superficiales o subterráneas mediante el proceso de lixiviación.
4. Ser asimilados por las plantas y, de esta manera, integrarse en la cadena trófica.

Existen múltiples factores que ejercen influencia en la movilización de los elementos traza en el suelo (Kong y Bitton, 2003), los cuales pueden ser clasificados en cuatro categorías (Sahuquillo et al., 2003):

- Características del suelo: materia orgánica, textura, pH, contenido en carbonato cálcico, contenido en sales solubles, capacidad de intercambio iónico, potencial redox. (Adriano, 1986; Link y col., 1994; Alloway, 1995; Ruby y col., 1999; Naidu y col., 2001; Kim y col, 2002; Pérez Sirvent et al.,1999).
- Características mineralógicas a las que están asociados los metales (cristalinas, amorfas) (Han y col., 2001, Ure y Davidson, 2002)
- Origen de los metales/metaloides.
- Condiciones medioambientales, como modificaciones de la acidez del suelo, de las condiciones redox, variación de temperatura y humedad, etc.

La movilización natural de EPTs depende de la acción del agua, de la microbiología del suelo y de las reacciones sólido-líquido. Sin embargo, cuando el aumento de la solubilidad de los EPTs tiene su origen en los cambios de las condiciones medioambientales, que inducen cambios en las especies o formas mineralógicas en que se encuentran los elementos, hablamos de una movilidad potencial, y puede ser causada por un descenso de pH, que puede provocar la disolución o desorción de la fase sólida; una modificación en las condiciones de

oxidación-reducción o un incremento en la concentración salina y compuestos complejantes en el medio (Bourg, 1995; Pérez-Sirvent et al.,1999)

El diagnóstico de la contaminación se ha venido realizando en base a la concentración total del elemento presente (Sheppard y Stephenson, 1997), Sin embargo, tiene una gran importancia la movilización de metales/metaloides en escenarios futuros de alteración supergénica, por cambio en las condiciones ambientales, o por aporte de aguas ácidas, como en las zonas mineras abandonadas (Figura 2.2.). (Adriano y col., 1997; Logan, 2000; Adriano, 2001; Kong y Bitton, 2003; Martínez Sánchez et al.,2008).

En el suelo, los metales pesados y metaloides se pueden encontrar de diferentes formas, que son las siguientes, de mayor a menor disponibilidad (Martínez López, 2010):

- Como iones simples o complejados solubles.
- Como iones intercambiables.
- Formando complejos órgano-metálicos.
- Coprecipitados por carbonatos. Esta fracción sería susceptible a cambios en el pH del suelo.
- Fracción asociada a óxidos de Fe y Mn, incluyendo óxidos amorfos y cristalinos.
- Fracción residual. La constituyen principalmente los elementos retenidos en la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios.

Las extracciones simples y secuenciales son métodos para determinar la especiación de los EPTs por movilidad. Gran parte de ellos presentan una gran incertidumbre a la hora de asignar una determinada especiación a un suelo contaminado. Esto sucede con frecuencia en suelos calizos contaminados por zonas minero-metálicas, en los que la asignación de especies mineralógicas a una de las etapas de extracción resulta errónea, lo que se ha puesto de manifiesto por DRX diferencial. Esto puede tener consecuencias de diagnóstico e incluso de tipo económico. (Martínez López, 2010; García Lorenzo M.L.,2009)

Un conocimiento más profundo de las formas a las que están ligadas los elementos y que va a aportar luz para poder hacer una interpretación de los datos para que se acerquen más a la realidad, se realiza mediante el empleo de técnicas complementarias

como son la Difracción de Rayos X (DRX) o la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Pérez Sirvent et al., 1999)

Por ello, según lo anterior, se han propuesto extracciones simples para estimar diferentes escenarios de movilización de metales/oides. (Martínez-Sánchez, M. J., et al., (2011). Por otra parte, se han establecido índices de movilidad de metales pesados para caracterizar las zonas mineras (García Lorenzo et al., 2014)



*Figura 2.2.- Aguas ácidas en zona de escombreras de mina abandonada en la Región de Murcia. (Grupo Contaminación de suelos de Universidad de Murcia)*

### 3. Problemática ambiental y para la salud humana en zonas mineras y sus áreas de influencia

#### 3.1.- Minas abandonadas en el mundo y sus áreas de influencia

Las zonas mineras son “zonas críticas”, entendiéndose por ello que son “*territorios amenazados por desequilibrios medioambientales de origen antrópico, como son las zonas donde se han desarrollado actividades mineras y sus áreas de influencia, con especial atención a las que se encuentran en climas áridos, donde el agua es un recurso escaso*” (Pérez Sirvent et al., 2017)

A las minas abandonadas se les llamó “*huérfanas*”, y son “*zonas o emplazamientos de antigua actividad minera de las que no se responsabiliza ningún minero*”, bien porque caducó el arrendamiento, o porque desaparecieron del registro, o se perdió la propiedad original. Los sitios no tienen ningún tipo de señalización que advierta a las personas sobre su presencia o sus peligros.

En Estados Unidos se habla de “*tierras mineras abandonadas*” como “*aquellas tierras, aguas y cuencas circundantes contaminadas o marcadas por la extracción, beneficio o procesamiento de menas minerales (excluido el carbón). Las tierras mineras abandonadas incluyen las zonas en las que la actividad minera o de procesamiento está temporalmente inactiva*”. (Agencia de Protección Ambiental de EEUU (USEPA)) (s.f.)

Las áreas de influencia de minas abandonadas, como son las zonas próximas a los focos de residuos mineros, las llanuras de inundación de ríos o las ramblas afectadas por la dispersión de metales pesados, son potencialmente peligrosas para las poblaciones.

No existen estadísticas fiables sobre el número total de minas abandonadas. Existe una información muy incompleta sobre la ubicación de las minas, sobre todo en China, India y Rusia. Por otra parte, los impactos de la minería artesanal moderna en los sistemas fluviales del Sur global están muy poco documentados. Según un reciente estudio (Macklin et al., 2023), en el que se pone de manifiesto la heterogeneidad de datos suministrados por diferentes bases, en todo el mundo hay registradas 22.609 minas activas y 159.735 abandonadas, notificadas (Tabla 3.1) se observa que Europa, Oceanía y América se ven afectadas sobre todo por la minería histórica, inactiva, mientras que las actividades mineras activas son más importantes en África y Asia. (Macklin et al., 2023)

Tabla 3.1.- *Número total de minas de metal inactivas y de reciente explotación por continente Base de datos WAPHA (Water planetary Health Analytics). (Modificado de Macklin et al., 2023)*

	<b>ACTIVAS</b>	<b>INACTIVAS</b>
<b>África</b>	1.227	377
<b>Asia</b>	1.817	1.473
<b>Europa</b>	1.024	9.080
<b>Norte América</b>	11.871	80.995
<b>Oceanía</b>	3.430	53.233
<b>Sudamérica</b>	3.240	14.577
<b>Total</b>	22.609	159.735

Según otros autores (Venkateswarlu et al., 2022), en África, en la zona de Johannesburgo, con minas de oro, hay más de 6000 minas y entre 8.000 y 30.000 mineras artesanales en minas abandonadas en Ghana. En Asia, más de 900 minas metálicas abandonadas en Corea, 6800 en China presentan una situación alarmante y 297 minas abandonadas se han registrado en India recientemente. En Europa, la minería en Reino Unido se practica desde hace más de 2.500 años, la máxima explotación, más de 2.000 minas activas, en los siglos XVIII y XIX, con minas de metales básicos en Escocia, minas de oro y cobre en los montes Cámbricos de Gales, minas de estaño en Cornualles, todas ellas abandonadas en la actualidad. La mina de Mynydd Parys en Anglesey, un centro de prosperidad económica que acuñó el «Parys Mountain Penny, era la mina de cobre más importante del mundo a finales del siglo XVIII, y cuya explotación se remonta Imperio Romano, dejó de funcionar en 1911. Sólo Suecia (Europa Occidental) tiene al menos 10.000, e Irlanda tiene más de 100 minas de carbón y minas metálicas abandonadas (Mayes et al., 2009)

Las minas han dejado un legado de terrenos abandonados y contaminación de las aguas superficiales por metales.

California produce más de 700 productos minerales, lo que convierte a California en uno de los estados más ricos en minerales del país. Sin embargo, las prácticas de minería y procesamiento de minerales del pasado no estaban sujetas a los estándares ambientales actuales y han resultado en la descarga de millones de toneladas de roca estéril y relaves de molinos a la tierra y las aguas de California. Los minerales y metales

no recuperados (más comúnmente arsénico, plomo y mercurio) en las rocas estériles y los relaves de las fábricas se liberan al medio ambiente a través de procesos naturales con el tiempo, lo que representa una amenaza para la salud humana y el medio ambiente. Más de siglo y medio de minería en California han creado aproximadamente 47.000 sitios de tierras mineras abandonadas (AML). <https://dtsc.ca.gov/abandoned-mine-lands/>

En España, la Faja Pirítica Ibérica, que es donde se presenta la mayor la mayor concentración de sulfuros masivos conocida en la Tierra, hay 80 minas en el sur de España y Portugal, incluyendo históricas como Río Tinto (Fernández- Landero et al., 2023), Tharsis, La Zarza, Sotiel y Aznalcollar en España (Fernández Caliani et al., 2009), y Aljustrel, Loussal y Neves-Corvo en Portugal (Edmondson, 1989). La mineralización predominante está representada por pirita en un 90 % en volumen, con cantidades variables de esfalerita o blenda (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y galena (PbS). En la Región de Murcia, en la Faja Pirítica, se encuentran las minas históricas de Cartagena – La Unión, (figura 3.1), y el distrito minero de Mazarrón (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007)

Las minas abandonadas mencionadas anteriormente de metales pesados han afectado a unos 164.400 km<sup>2</sup> de llanuras aluviales y 480.700 km de cauces fluviales, 65.600 km<sup>2</sup> de tierras de regadío (Macklin et al., 2023) (Tabla 3.2).



*Figura 3.1 Erosión de balsas de lodos de flotación y transporte de metales pesados en forma particulada y soluble en ramblas Sierra Minera-La Unión con influencia en suelos circundantes y personas*

Tabla 3.2.- Longitud de los ríos, llanuras aluviales y zonas de regadío que se estima se verán potencialmente afectados por la contaminación de la minería metálica, con la población humana que vive en las llanuras aluviales contaminadas. (modificada de Macklin et al 2023)

<b>Longitud de río potencialmente afectada(km)</b>	<b>ACTIVAS</b>	<b>INACTIVAS</b>
África	11.920	5.400
Asia	35.780	25.120
Europa	9.240	5.550
N. América	23.880	174.510
Oceanía	4.130	101.960
S. América	29.060	52.660
<b>Total</b>	<b>114.010</b>	<b>365.200</b>
<b>Zona inundable potencialmente afectada(km2)</b>	<b>ACTIVAS</b>	<b>INACTIVAS</b>
África	7.290	3.150
Asia	18.800	14.650
Europa	3.370	1.570
N. América	6.420	36.710
Oceanía	1.290	32.510
S. América	14.830	23.800
<b>Total</b>	<b>52.000</b>	<b>112.390</b>
<b>Tierras de regadío en la zona inundable potencialmente afectadas(km2)</b>	<b>ACTIVAS</b>	<b>INACTIVAS</b>
África	1.130	820
Asia	11.090	8.760
Europa	1.920	1.040
N. América	2.120	17.640
Oceanía	310	8.560
S. América	4.900	7.300
<b>Total</b>	<b>21.470</b>	<b>44.120</b>

### ***3.2.-Accidentes con repercusión en la salud de las personas***

De acuerdo con la Comunicación de la Comisión Europea (COM, 2000), varios incidentes ocurrieron en distintas instalaciones mineras alrededor del mundo:

- En el año 1992, se produjo la rotura de un dique en la mina de oro de Summitville en Colorado (EE.UU.), lo cual tuvo un impacto negativo en la fauna acuática del río Alamosa, afectando un tramo de 25 km.
- En el año 1993, un deslizamiento de lodo impactó a un asentamiento minero ecuatoriano, el cual se dedicaba a la extracción de oro, resultando fallecidas 24 personas.
- En el año 1994 ocurrió un incidente parecido en la mina de oro sudafricana Harmony, donde lamentablemente perdieron la vida 17 personas y ochenta viviendas resultaron destruidas.
- En el año 1995, una cantidad de 2,5 millones de metros cúbicos de una solución de cianuro, proveniente de la mina de oro de Omai en Guayana, ocasionó una devastadora pérdida de vida acuática en el río Essequibo.
- En el año 1996, el río Boac, ubicado en la isla de Marinduque, en Filipinas, fue contaminado con 3 millones de toneladas de lodos tóxicos provenientes de una mina de cobre, lo cual resultó en la inundación de 20 aldeas.

A pesar de que los incidentes mencionados no ocurrieron en Europa, han generado conciencia en la sociedad sobre los riesgos que las actividades mineras pueden representar tanto para el entorno natural como para la seguridad de las personas.

En la localidad de Baia Madre, en Rumanía, se produjo un vertido de aproximadamente 100.000 metros cúbicos de barro y aguas residuales, con una concentración de 126 mg/l de cianuro, a través de los canales de desagüe hacia el río Lapus, un afluente del Somes (Szamos). Estas sustancias contaminantes llegaron posteriormente al río Tisza y al curso superior del Danubio, a su paso por Belgrado, desembocando finalmente en el Mar Negro.

En el año 1998, se produjo una rotura en el dique que protegía la balsa de Aznalcollar, ubicado en España, con una longitud aproximada de 50 metros. Como consecuencia de este incidente, se derramaron alrededor de 3 millones de metros cúbicos de lodos y cuatro millones de metros cúbicos de aguas ácidas, los cuales contaminaron

alrededor de 4.500 hectáreas de tierra en los límites del Parque Nacional "Coto de Doñana" y llegaron hasta el río Guadiamar.

### ***3.3. Impactos para los ecosistemas y la salud humana producidos por la minería***

La minería metálica a gran escala produce unos problemas de contaminación, clasificados como contaminación primaria, secundaria y terciaria (Figura 3.2), en función de la proximidad a los focos contaminantes y a los materiales que son dispersados y transportados por vía eólica o hídrica. (Dyvowska, A. et al.,2006; Martínez López et al., 2020; González Díez et al.,2008; Romero et al., 2015).



Figura 3.2.-Contaminación primaria, secundaria y terciaria en el Cabezo Rajao (La Unión, Murcia), su área de influencia urbana y suelos de cultivos circundantes. (Grupo de Contaminación de suelos UM).

La minería, en particular la que se lleva a cabo a cielo abierto, puede ocasionar diversos impactos:

#### ➤ **Impactos a los ecosistemas:**

- **Cambios sustanciales en las formas del relieve**
- **Contaminación de aguas**
- **Contaminación por polvo:** es un fenómeno inevitable debido a la erosión eólica de partículas finas y no aglomeradas, como son las de los relaves secos provenientes de los procesos de concentración, lodos de flotación.
- **Degradación de la cubierta vegetal:** Durante el tiempo en que se llevó a cabo la actividad minera, la cubierta vegetal experimentó una degradación

significativa. La vegetación y el suelo que la sostenía fueron destruidos físicamente en las áreas donde se realizaron actividades como labores de desmonte, apertura de frentes, la acumulación de escombros, la construcción de embalses o presas y otras infraestructuras. Esta degradación de la vegetación también tuvo un impacto negativo en la fauna que habitaba en ella.

- **Dispersión de residuos mineros a otras áreas:** En general, las diversas superficies expuestas a los agentes atmosféricos en minas abandonadas suelen experimentar procesos gravitacionales o de erosión hídrica y eólica, lo que resulta en el arrastre de residuos a áreas adyacentes.
- **Otros:** En un emplazamiento minero abandonado, sobre todo en la zona de extracción de minerales, es posible encontrar contaminación del suelo y del agua subterránea. La contaminación del agua subterránea se vuelve más probable cuando el nivel freático se encuentra cerca de la superficie del terreno.

➤ **Impactos sobre la salud de las personas**

Del impacto ambiental de la minería de metales y del consiguiente riesgo potencial de exposición de los seres humanos, da cuenta el que más de 23 millones de personas viven en llanuras de inundación afectadas por minas tanto activas como inactivas, situadas en zonas topográficamente más elevadas. La más vulnerable, en cuanto a exposición humana, es “Asia, con 14,53 millones de personas afectadas, seguida de Norteamérica (4,09 millones), Europa (1,73 millones), Sudamérica (1,53 millones), África (1,19 millones) y Oceanía (0,42 millones)”, siendo mayor la población total expuesta a minas activas (Asia, África y Europa) (Tabla 3.3) (Macklin et al., 2023)

Tabla 3.3.- Población humana que vive en las llanuras aluviales potencialmente contaminadas. (modificada de Macklin et al 2023).

<b>Población en zonas inundables potencialmente afectadas(miles)</b>	<b>ACTIVAS</b>	<b>INACTIVAS</b>
<b>N. América</b>	677	3.411
<b>África</b>	883	305
<b>Asia</b>	8.811	5.716
<b>Europa</b>	1.103	624
<b>Oceanía</b>	15	406
<b>S. América</b>	595	932
<b>Total</b>	<b>12.084</b>	<b>11.394</b>

La contaminación de los ríos y de las llanuras aluviales por la minería metálica, es un importante peligro potencial adicional para la salud humana por la contaminación de suelos de cultivo por el consumo de esos productos in situ, y en otros países a los que son exportados. El aumento de las lluvias torrenciales y las inundaciones por el calentamiento global, y sobre todo en el área mediterránea, produce un aumento de la erosión y de la removilización de metales asociada a los sedimentos de las llanuras aluviales contaminadas, la rápida urbanización y al aumento de los asentamientos en llanuras aluviales en todo el mundo puede aumentar el riesgo para la salud humana

### ***3.4.-Directivas, Inventarios y protocolos de actuación en minas abandonadas***

En las zonas mineras abandonadas, las personas pueden encontrarse con numerosos problemas de riesgo físico, ligados a la falta de seguridad:

- 1.- Procesos ambientales, tales como hundimientos del terreno, terremotos, deslizamientos de tierra, etc.
- 2.- Accidentes de personas en visitas a las minas por caídas en instalaciones en mal estado, como pozos, galerías, taludes, etc

Los riesgos que se evalúan para los bienes y personas son mediante probabilidad de ocurrencia, severidad, etc

Ante los peligros de seguridad para las personas, se ha legislado, y los organismos responsables de la gestión de minas han dictado normas en diferentes países, algunas de las cuales se recogen en la siguiente relación (Tabla 3.4, y tabla 3.5)

Tabla 3.4.-*Directivas, Inventarios y Protocolos de actuación en minas abandonadas (MITERD,2022).*

<p><b>Europa</b></p>	<p>Directiva 2006/21/CE de 15 DE Marzo 2006</p> <p>Guidance Document for a Risk-based Pre-selection Protocol for the Inventory of Closed Waste Facilities (ICWFAG,2010)</p>
<p><b>España</b></p>	<p><b>-R.D. 2994/1982</b>, de 15 de octubre, sobre restauración del espacio natural afectado por actividades mineras.</p> <p>Inventario Nacional de Balsas y Escombreras (IGME 1986-1989)</p> <p><b>-Orden Ministerial 26/04/2000</b>. Instrucción Técnica Complementaria 08.02.01 del Reglamento General de Normas Básicas de Seguridad Minera, Depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas ∞ Inventario de Depósitos de Lodos Abandonados 2001 (Presas y Balsas)</p> <p><b>-R.D. 975/2009</b> de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras ∞ Inventario de Instalaciones de Residuos Mineros Abandonadas y Clausuradas Peligrosas 2012 (última actualización 2022)</p> <p>-Simplified guide for closed/abandoned mining waste facilities risk assessment. MAGRAMA Alberruche et al., 2016).</p> <p>- <b>R.D. 646/2020</b>, de 7 de julio, que regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero Problemática de las Instalaciones de Residuos Mineros en la Región de Murcia</p> <p><b>-Ley 7/2022</b>, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular ∞ – Normativa supletoria</p>

Tabla 3.5. *Directivas, Inventarios y Protocolos de actuación en minas abandonadas (Alberruche et al.,2016)*

<b>Canadá</b>	- Inventory of Orphaned/Abandoned Mines (NOAMI) (2002) - Northern Contaminated Sites Program (NCSP) 2021
<b>Australia</b>	Abandoned mines program (AMP) 2015
<b>Sudamérica</b>	Inventory of abandoned and paralyses mines (ASGMI,2010) Comisión Económica de América Latina y el Caribe (CEPAL)
<b>Chile</b>	Manual para la evaluación de riesgos de minas paralizadas y abandonadas (SERNAGEOMIN) y el Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales de Alemania (BGR) (SERNAGEOMIN-BGR, 2008).
<b>Sudáfrica (Namibia)</b>	-National Strategy for the management of Derelict and Ownerless Mines (Department of Mineral Resources, 2009) programme and the Geological Survey of Namibia - Risk Assessment Manual for shut-down and abandoned mines (SAIEA, 2010),
<b>Irlanda</b>	Historic Mining Sites - Inventory and Risk Characterisation realizado por Department of Communication, Marine and Natural Resources of the country (Stanley et al., 2009)
<b>Portugal</b>	Evaluation of Environmental Risk for the Rehabilitation of Abandoned Mines realizado por el Instituto Geológico e Mineiro de Portugal (Santos Oliveira et al., 2002).
<b>Reino Unido</b>	Prioritisation of Abandoned Non-Coal Mine Impacts on the Environment. (Mayes et al., 2009)
<b>Italia</b>	Gerarchizzazione dei siti minerari censiti(ISPRA)
<b>EEUU</b>	The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA, 1980)

## 4. Proceso de evaluación de riesgos

Hay múltiples interpretaciones de la noción de riesgo. Según la EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos), el riesgo se define como la "probabilidad de que ocurran efectos adversos para la salud humana o los ecosistemas como consecuencia de la exposición a un agente estresante ambiental".

Un factor estresante se define como "cualquier entidad física, química o biológica que puede inducir un efecto adverso en los seres humanos o los ecosistemas".

El riesgo depende de 3 factores:

**Fuente → Vía → Receptor**

1) De la **fuentes contaminante**, de la cantidad de factor estresante o contaminante que exista en el área geográfica de que se trate, 2) De la **vía**, o el tipo de contacto o **exposición** a dicho factor contaminante (dosis) y 3) De los **efectos** (respuesta) que produce en el **receptor**, o sea, en la salud de las personas.

Lo anteriormente expuesto está en consonancia con lo que decía Paracelso, hace casi 500 años "*Dosis facit venenum*" o "la dosis hace el veneno". La relación entre dosis y respuesta sigue siendo uno de los conceptos fundamentales en la concepción del riesgo.

La **evaluación de riesgos** es un método científico para evaluar los posibles daños causados por contaminantes a la salud de las personas. Aunque es un concepto más antiguo, este paradigma comienza a usarse en Estados Unidos en 1983 cuando el National Research Council (NRC) introdujo el concepto de Evaluación de riesgos en suelos contaminados en dos etapas (NRC. 1983) relacionadas:

- **Análisis de riesgos:** Caracterización de los posibles efectos adversos para la salud de la exposición humana a peligros medioambientales, y
- **Gestión de riesgos,** implica determinar si los riesgos deben gestionarse, reducirse o eliminarse, y cómo hacerlo, lo que se consigue en la mayoría de los casos gestionando y reduciendo las exposiciones. La gestión del riesgo se basa directamente en la información sobre las fuentes, vías y rutas que conducen a la exposición desarrollada por la evaluación de la exposición."

Como parte del primer paso, la evaluación de riesgos sintetiza los datos científicos con el fin de evaluar los impactos en la salud relacionados con la exposición humana, usualmente considerada como un proceso compuesto por cuatro etapas (NRC 1983):

identificación de peligros, evaluación de la relación dosis-respuesta, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo.

La definición de “análisis de riesgos” está en continuo desarrollo a lo largo del tiempo (Zangs et al, 2022). Los procedimientos han pasado de ser inconcretos y generales, a ser específicos para cada lugar. En la actualidad la definición es:

*“El Análisis de riesgos es el procedimiento para estimar la naturaleza y la probabilidad de efectos adversos para la salud de los seres humanos que puedan estar expuestos a sustancias químicas en medioambientes contaminados, ya sea en el presente o en el futuro”.* (U.S. EPA, 2022).

En la figura 4.1.se resume el procedimiento marco para realizar el análisis de riesgos para la salud humana (U.S.EPA, 2014), en el que se desarrolla lo siguiente:

1. **Planificación y alcance** del proyecto a realizar, teniendo en cuenta los antecedentes, historia del emplazamiento, estudio económico, social, etc
2. **Planteamiento del problema**, desarrollando el modelo conceptual de contaminación **específico** del emplazamiento, y el plan de análisis a realizar.
3. **Análisis de riesgos**, en el que se realizan la evaluación de la exposición, la evaluación de los efectos, y la caracterización del riesgo
4. Posteriormente, en función de los puntos anteriores se ejecutará la gestión del riesgo la **gestión del riesgo** existente, teniendo en cuenta que el proceso es abierto y participativo de los ciudadanos, partes interesadas y administraciones, y siempre se contempla el uso previsto.

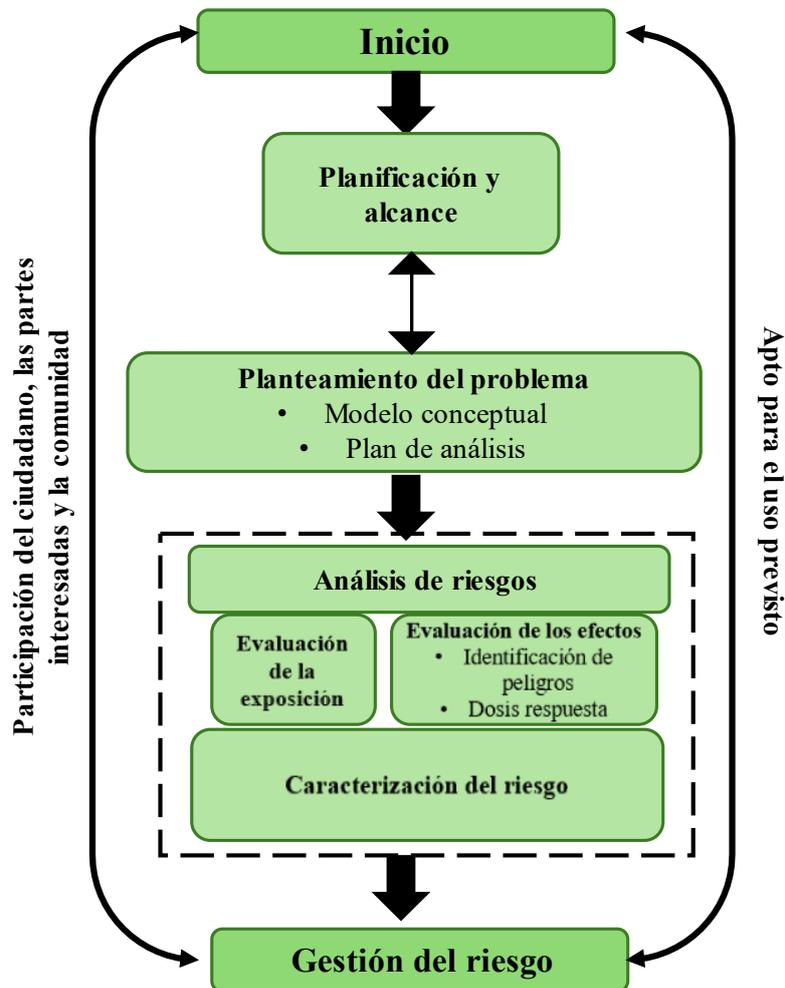


Figura 4.1.- Procedimiento marco para la evaluación de riesgos para la salud humana e informe para la toma de decisiones. (USEPA,2014)

En todo el proceso de evaluación hay dos puntos clave:

- 1) La base fundamental de la evaluación de riesgos de la EPA es el paradigma de riesgo.
- 2) La “Evaluación de la exposición” es una etapa clave del proceso.

#### 4.1. Planteamiento del problema

Para comenzar el Plan de evaluación se responde a ciertas preguntas, dónde está el riesgo (población afectada), de qué peligro ambiental se trata (contaminantes), de qué fuentes proceden (locales, difusas, naturales), qué vías (suelo, aguas, aire, alimentos) y qué rutas (ingesta, inhalación, dérmicas) de exposición tienen lugar, así como qué efectos puede producir y en qué tiempo.

En esta etapa ya se estudia una zona o un emplazamiento concreto y específico que actúe de foco contaminante. En el caso elegido se ha seleccionado una zona costera en el área de influencia de minas abandonadas con arsénico y metales pesados, incluso con vertidos al mar Mediterráneo, muy poblada en la costa e incluso dentro del área de explotación de las minas.

La contaminación por metales pesados en las zonas costeras puede presentar una gran repercusión de contaminación potencial en la población, porque en dichas zonas es donde es mayor el número de habitantes (Figura 4.2).



Figura 4.2.- Interrelación arsénico y metales pesados con zonas mineras-territorio costero y salud humana.

La minería metálica ha sido explotada desde la época preromana, dejando emplazamientos muy variados, que han sido abandonados. La explotación y extracción de metales a cielo abierto, sobre todo, ha llevado consigo la generación de grandes volúmenes de residuos con alta concentración de metales pesados y arsénico, o sea de elementos potencialmente tóxicos

El clima es muy importante, por los fenómenos de erosión que puede provocar, en concreto en las regiones mediterráneas. En dichas áreas, los inviernos tienen

temperaturas templadas y veranos con alta temperatura, con lluvias escasas y torrenciales, los que condicionan los impactos producidos por las minas abandonadas, sobre todo por la dispersión de contaminantes polimetálicos en los diversos ecosistemas, tanto terrestre como marino, con riesgo potencial para la salud de personas (Figura 4.3). La erosión hídrica de los suelos es muy elevada. Los sedimentos arrastrados se depositan en las zonas topográficamente más bajas, en las que habitualmente existen suelos de cultivo, con la consiguiente contaminación. Por otra parte, los drenajes ácidos de mina (DAM) pueden ser importantes, aunque, en parte, pueden ser amortiguados debido a la existencia en las regiones mediterráneas de suelos calizos que mitigan la dispersión de contaminantes.



*Figura 4.3. Zona minera de la Unión (Murcia) y su área de influencia, con suelos de cultivo y poblaciones costeras junto al Mar Menor*

#### 4.1.1. Modelo conceptual de contaminación del área minera y su zona de influencia.

En la Figura 4.4. se resumen los diferentes elementos que forman parte de los 3 bloques que se definen en el modelo conceptual de contaminación de una zona minera abandonada:

1. Fuentes contaminantes,
2. Vías de dispersión
3. Receptores posibles

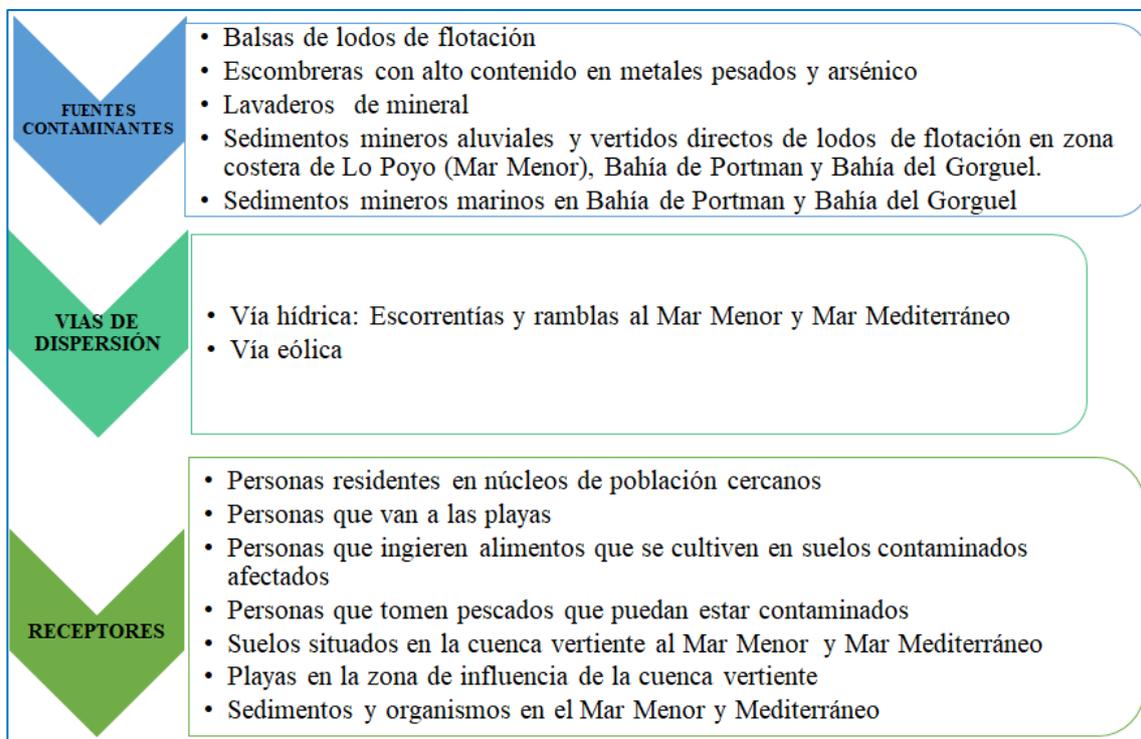


Figura 4.4.- Modelo conceptual de contaminación de zonas mineras abandonadas (Sierra Minera-La Unión).

## 4.2. Análisis de riesgos

### 4.2.1. Evaluación de los efectos

4.2.1.1. *Identificación de peligros en zonas costeras con influencia minera.*

Se trata de identificar las características de la fuente contaminante. Es muy conveniente disponer de un conocimiento muy sólido, lo más fiable posible y con abundante cantidad de datos. En el caso de la Sierra Minera se dispone de una cantidad de datos de calidad.

#### A) Identificación de las fuentes contaminante:

- Concentraciones de EPTs muy elevadas, con una gran variabilidad, que disminuyen con la distancia a los focos, en zonas de **contaminación primaria, secundaria y terciaria** de Sierra Minera La Unión, que se presenta en la Tabla 4.1, y de las aguas ácidas de mina en la Tabla 4.2 (Pérez Sirvent et al, 2017; García-Lorenzo et al., 2012). Los materiales que presentan las mayores concentraciones son los lodos de flotación, y sus zonas adyacentes primarias.

Tabla 4.1.- *Concentración de elementos traza en sedimentos en mg/kg ((Pérez Sirvent et al, 2017; García-Lorenzo et al., 2012).*

	As	Cd	Cu	Pb	Zn
<b>Fuentes</b>					
<b>Zona A-D</b>	3627-5421	71-82	233-645	5086-31885	39942-54366
<b>Primaria</b>					
<b>Zona A-D</b>	1117-2354	32-49	470-527	3051-23039	9889-20619
<b>Secundaria</b>					
<b>Zona A-D</b>	550-673	19-31	141-265	1422-1972	5223-7539
<b>Terciaria</b>					
<b>Zona A-D</b>	420-439	11-13	304-407	779-871	2481-3220

Tabla 4.2.- Concentración de elementos traza en mg/L excepto As en µg/L en muestras de agua superficial, así como pH y contenido en sulfatos y carbonatos (Pérez Sirvent et al, 2017; García-Lorenzo et al., 2012).

Zona	pH	As	Cd	Cu	Pb	Zn
<b>Fuentes</b>						
<b>A-D</b>	1,9-3,0	11,6-20,9	4,9-100,3	11,7-76,4	0,63-9,5	430-11000
<b>Primaria</b>						
<b>A-D</b>	2,4-4,2	2-10,3	3,5-66,1	0,6-9,7	3,1-4,9	1015-20000
<b>Secundaria</b>						
<b>A-D</b>	4,8-7,1	1,1-3,7	0,4-1,6	<ld	<ld	0,5-180
<b>Terciaria</b>						
<b>A-D</b>	7,2-7,3	<ld	<ld	<ld	<ld	11-30

- B) Un segundo punto es obtener el conocimiento de los **procesos de meteorización físico-química, transporte y sedimentación que generan contaminantes**, como consecuencia de la alteración supergénica y la dispersión y sedimentación que tiene lugar (Navarro Hervás, et al, 2012; Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2013; Pérez Sirvent et al., 1999), que se observan en la siguiente figura 4.5:

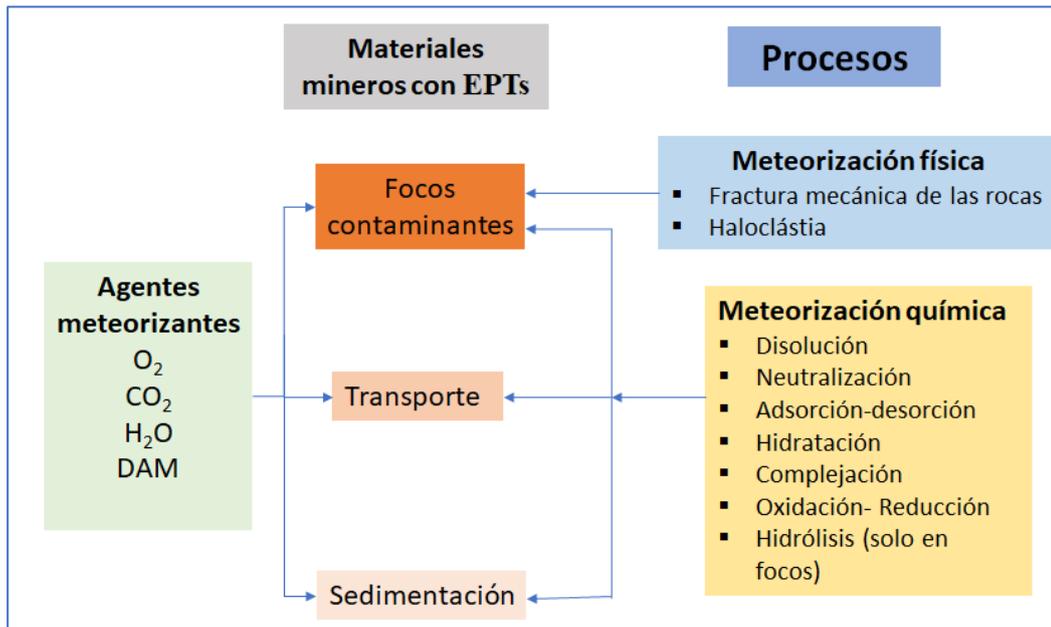
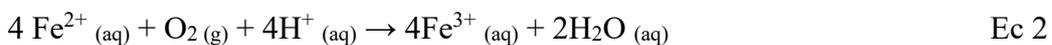
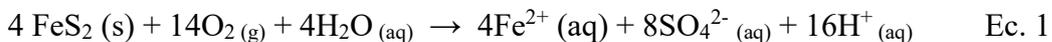


Figura 4.5.- *Procesos físico-químicos más importantes que se presentan en zonas mineras*

C) La **movilización de metales más importantes que generan contaminantes** y **aguas ácidas** es otro de los puntos críticos de la fuente contaminante. Son muy numerosos los estudios realizados en este tema (Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2013, Pérez Sirvent et al, 1999; Martínez López et al., 2022; Martínez López, 2010; García Lorenzo,2009; Navarro Hervás et al.,2012)

Las minas de pirita, blenda y galena, presenta como minerales que sufren una alteración supergénica y son responsables del origen de los metales pesados que van ligados a ellos, y generadores de acidez, con oxidación y/o carbonatación como los de las siguientes ecuaciones, Ec.1, Ec.2, Ec.3 y Ec.4:



En las zonas circundantes a los yacimientos metálicos se encuentran rocas carbonatadas, que reaccionan con las aguas ácidas y sulfatadas producidas en las ecuaciones anteriores, y las aguas bicarbonatadas lo hacen con los sulfatos de metal y con los iones metálicos existentes, formando carbonatos y sulfatos en ocasiones que son

insolubles y por tanto atenuando la dispersión de los contaminantes, según las ecuaciones siguientes, Ec.5, Ec.6, Ec.7:



La formación de jarositas, es otra de las reacciones importantes a partir de los hidróxidos de hierro, muy abundantes en estos ambientes, con Na, K y Al incluidos en la fórmula  $(\text{Na, K, X})_3 (\text{Fe, Al})_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$ , donde X = Ca, Pb, Ag y otros metales pesados pueden entrar en la red. (Pérez Sirvent et al., 2017)

Se han realizado numerosos estudios de caracterización mineralógica de las eflorescencias en la Sierra Minera (Pérez Sirvent et al., 2016; Pérez Sirvent et al., 2017) y en otras como en la Faja Pirítica en Rio Tinto (Romero et al., 2011). Estas fases solubles presentan un gran peligro para las personas por su gran facilidad para la dispersión tanto hídrica como eólica de metales pesados/ metaloides (Figura 4.6). Entre sus minerales se encuentran los grupos siguientes:

- a) Sulfatos de aluminio (alunógeno) o de hierro férrico (coquimbita y paracoquimbita);
- b) Sulfato correspondiente a la serie isomórfica entre zinc, hierro ferroso y magnesio (bianchita), y
- c) Sulfatos dobles hidratados de metales trivalentes (Fe, Al), con metales divalentes (Mg, Fe, Zn), con una relación molar S(III)/S(II) de 4 en el grupo de las copiapitas y de 2 en el de las halotriquititas.



Figura 4.6.- *Eflorescencias salinas*

En la Tabla 4.3 se resumen los escenarios de movilización posibles que pueden darse en las zonas mineras abandonadas en áreas costeras, donde los procesos de oxidación reducción y complejación son importantes (Martínez Sánchez et al., 2008).

Cuanto más fácilmente móviles sean los EPTs, mayor será el riesgo de exposición y peligro para la salud humana.

Tabla 4.3.- Escenarios de movilización de metales pesados y arsénico, modificado de Martínez-Sánchez M. J., et al (2011)

<b>Escenarios de movilización natural</b>	
<b>Escenario</b>	<b>Método de simulación</b>
<b>Movilización por aguas de lluvia.</b>	Metales solubles en agua
<b>Movilización por aguas ácidas mina</b>	Extracción medio ácido pH 1
<b>Asimilación por las plantas</b>	Extracción con DTPA
<b>Simulación absorción en rizosfera</b>	Extracción con Bicarbonato (pH =8.5
<b>Adsorción-desorción medio ácido</b>	Extracción con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ a pH=5
<b>Adsorción-desorción medio neutro</b>	Extracción con acetato amónico (pH=7)
<b>Escenario de movilización potencial</b>	
<b>Movilización medio ácido y oxidante</b>	pH ácido (2-3) y medio muy oxidante
<b>Movilización condiciones reductoras y complejantes</b>	pH neutro-ligeramente básico y medio complejante-reductor.

4.2.1.2.- Dosis-Respuesta (Efecto)

✚ Dosis de contaminante

Se entiende por dosis la cantidad de un contaminante que atraviesa una superficie de exposición externa de un receptor y llega a su interior”. La dosis depende de la duración de la exposición y de la cinética de absorción en el organismo, de cómo se reparte por todo el cuerpo, de los procesos metabólicos que tienen lugar en diversos tejidos dentro del organismo y de su eliminación. En la Figura 4.7, se esquematizan las 3 rutas principales de los riesgos para la salud humana, oral, inhalación y dérmica. Aunque la más peligrosa es la de inhalación, la oral es la más frecuente y a la que va dirigida esta Tesis Doctoral.

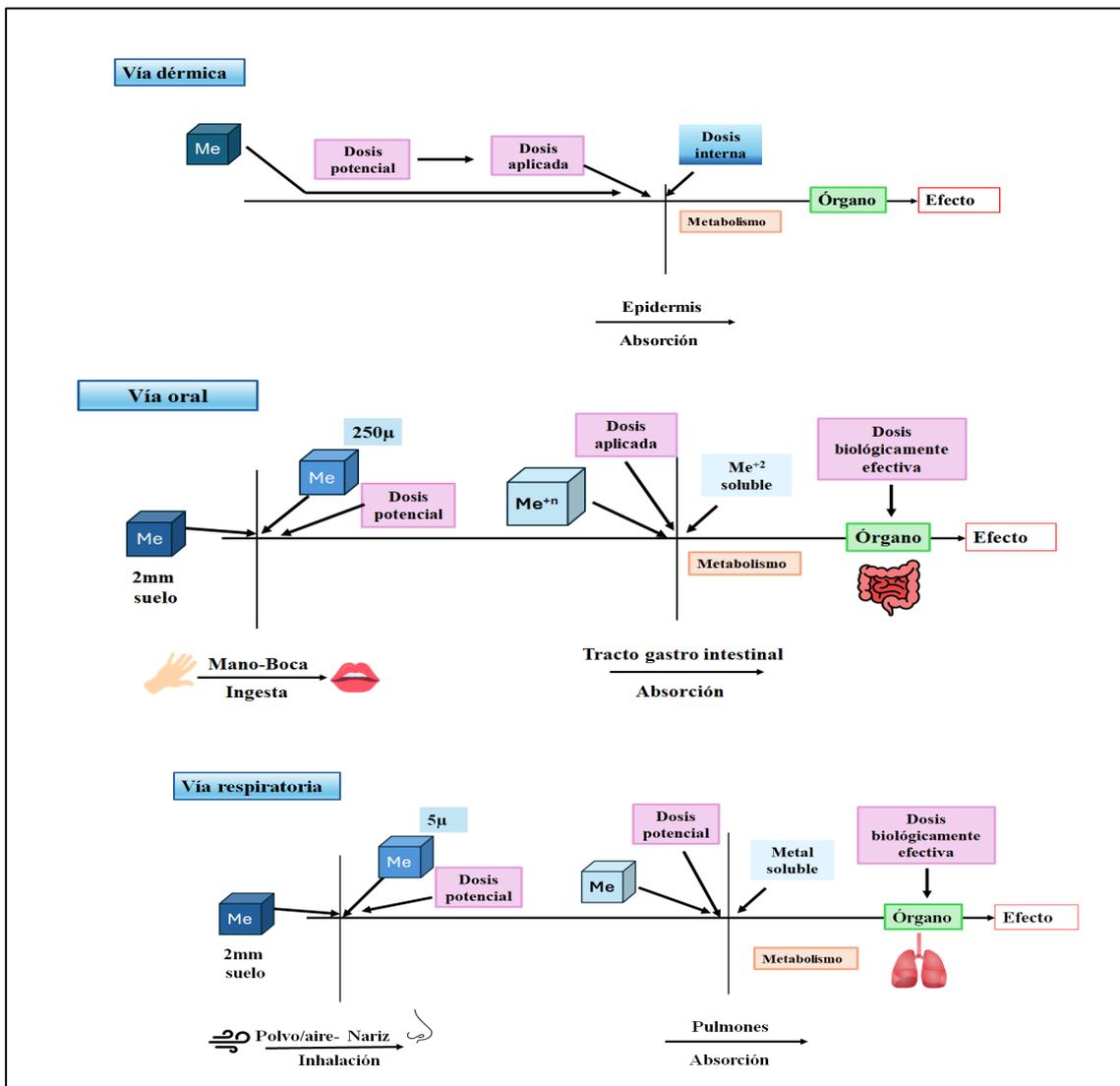


Figura 4.7.- Esquemas de rutas que siguen las dosis de exposición de metales del suelo a los órganos de los individuos /exposición (Modificado de USEPA, 2009)

En dicha figura se representan 3 términos de dosis: potencial, aplicada y la externa, para cada una de las 3 vías de transferencia.

En la vía dérmica, la dosis potencial y la aplicada son iguales porque se considera que la superficie de contacto es la total de superficie expuesta, y es contacto directo. La dosis interna es la correspondiente a la dosis absorbida al atravesar la epidermis, que sufrirá un proceso de metabolismo hasta llegar al órgano correspondiente y provocar el efecto correspondiente.

En la vía de oral, la exposición no es directa, sino que debe atravesar una superficie externa del cuerpo humano, de la mano a la boca, o por alimentos, y llegar al estómago que es la membrana estomacal o intestinal

#### **Respuesta del cuerpo humano (Efectos)**

La evaluación de la exposición tiene en cuenta tanto la vía de exposición, que es el camino que sigue un agente desde su origen hasta las personas con las que entra en contacto, como la ruta de exposición, que es la forma en que el agente ingresa al cuerpo. La ruta de exposición se describe comúnmente como ingesta, que es cuando el agente se introduce a través de una abertura del cuerpo, como al comer, beber o inhalar, o como absorción, que es cuando el agente se introduce a través de los tejidos, como la piel o los ojos. (Ohiagu, et al., 2022)

Los principales mecanismos de toxicidad de los metales pesados incluyen la generación de radicales libres que provocan estrés oxidativo, daños en las moléculas biológicas como enzimas, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, daños en el ADN que son clave para la carcinogénesis, así como neurotoxicidad.

El metaloide arsénico y los metales pesados como el cromo, cadmio, plomo, níquel, cobre y cinc elementos potencialmente tóxicos, EPTs son de los que más preocupan a la salud pública. En concentraciones relativamente bajas, estos EPTs contribuyen positivamente a ciertas funciones bioquímicas y fisiológicas del sistema corporal, mientras que, en concentraciones más altas, por encima de cierto umbral, resultan nocivos para la salud humana

Los niveles de riesgo mínimo para sustancias peligrosas se han definido por ATSDR, 2014, pero no se corresponden con las sustancias o formas a las que están ligados los metales/ metaloides en el suelo.

Los metales tóxicos han demostrado ser una gran amenaza para la salud humana, figura 4.8, sobre todo por ser capaces de causar efectos adversos en las membranas y el ADN, y de perturbar la función de las proteínas y la actividad enzimática, pero no todos tienen el mismo efecto. Varios efectos tóxicos agudos y crónicos de los metales pesados afectan a distintos órganos del cuerpo. Entre otros, se pueden distinguir: disfunción gastrointestinal y renal, trastornos del sistema nervioso, las lesiones cutáneas, las lesiones vasculares, la disfunción del sistema inmunológico, los defectos congénitos y el cáncer son ejemplos de las complicaciones de los efectos tóxicos de los metales pesados. (Ohiagu, et al., 2022; Balali-Mood et al.,2021)

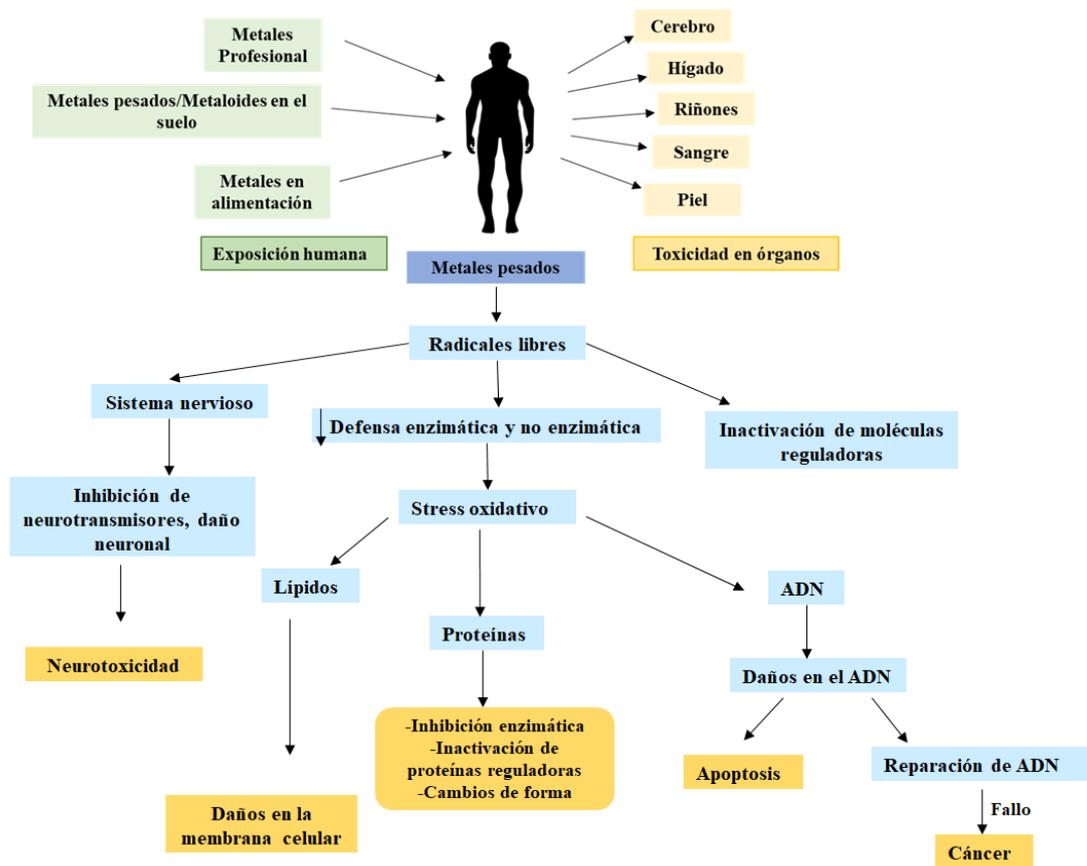


Figura 4.8.- Estrés oxidativo y toxicidad orgánica tras la exposición a metales pesados (Balali-Mood et al.,2021; Azeh Engwa et al.,2019)

**🚩 Análisis de la toxicidad**

Se han seleccionado dos elementos potencialmente tóxicos, uno con efectos cancerígenos, el arsénico, y el plomo, probable cancerígeno humano. Se han recopilado los datos de toxicidad a partir de los suministrados por EPA's Integrated Risk Information System IRIS (EPA-IRIS, 2024)

En la tabla 4.4., se presentan los datos para la evaluación no cancerígena del arsénico

Tabla 4.4. *Datos de toxicidad de los efectos no cancerígenos sobre las personas del arsénico (IRIS, 2024)*

<b>Evaluación no cancerígena Arsénico</b>			
<b>Sistema</b>	<b>RfD(mg/kg.día)</b>	<b>Base</b>	<b>PdP</b>
<b>Cardiovascular</b>	$3 \times 10^{-4}$	Hiperpigmentación,	NOAEL: $8 \times 10^{-4}$ mg/kg.día
<b>Dérmico</b>		queratosis y posibles complicaciones vasculares	

En toxicología, el punto de partida (**PdP**) se define como el punto de una curva toxicológica dosis-respuesta establecido a partir de datos experimentales o datos observacionales que generalmente corresponde a un nivel de efecto bajo estimado o a un nivel sin efecto. Marca el inicio de la extrapolación a la dosis toxicológica de referencia RfD o a la concentración de referencia RfC.

**NOAEL:** es “Nivel de arsénico sin efecto adverso observado”

**RfD:** es ”Dosis de referencia del arsénico para la exposición oral”

**PdP es** “Concentración de la dosis en el Punto de partida:

**RfC:** “Concentración de referencia para la exposición por inhalación de arsénico. No evaluado en el programa IRIS”

**Caracterización WOE (peso de la evidencia)** La descripción de la importancia de las pruebas es un breve resumen (de una a dos páginas) que explica el potencial carcinógeno humano de un agente y las condiciones que caracterizan su expresión.

Para la evaluación del riesgo cancerígeno del arsénico (USEPA, 1986; IRIS, 2024), los datos se dan a continuación (tabla 4.5),

Tabla 4.5. *Datos de toxicidad de los efectos cancerígenos sobre las personas del arsénico (IRIS, 2024)*

<b>Evaluación cancerígena Arsénico</b>	
<b>Caracterización WOE</b>	<b>Marco para la caracterización WOE</b>
<b>A (Cancerígeno para el ser humano)</b>	Guidelines for carcinogen Risk assessment (USEPA, 1986)

➤ **Exposición de riesgo cancerígeno del arsénico**

**Estimación cuantitativa del riesgo cancerígeno por exposición oral**

Factor de pendiente oral SF: 1.5 por mg/kg-día

Unidad de riesgo en agua potable:  $5 \times 10^{-5}$  por  $\mu\text{g/L}$

Método de extrapolación: Formulación del modelo multietapas en función del tiempo y la dosis.

Localización del tumor (es): Dermis

Tipo de tumor(es): Cáncer de piel

➤ **Exposición por inhalación**

**Estimación cuantitativa del riesgo cancerígeno por exposición por inhalación**

Unidad de Riesgo por inhalación:  $4.3 \times 10^{-3}$  por  $\mu\text{g/m}^3$

Método de extrapolación: Modelo lineal de riesgo absoluto

Localización del tumor(es): Pulmón

Tipo de tumor (es): Cáncer de pulmón

En cuanto a los datos para el plomo, tablas 4.6 y 4.7, son los siguientes:

Tabla 4.6. *Datos de toxicidad de los efectos no cancerígenos sobre las personas del plomo (IRIS, 2024)*

<b>Evaluación no cancerígena Plomo</b>	
<b>RfD:</b> dosis de referencia para la exposición oral	
Información revisada, pero valor no estimado. Última actualización 08/07/2004	
<b>RfC:</b> Concentración de referencia para la exposición por inhalación. No evaluado en el programa IRIS	

Tabla 4.7. *Datos de toxicidad de los efectos cancerígenos sobre las personas del plomo (IRIS, 2024)*

<b>Evaluación cancerígena Plomo</b>	
Caracterización WOE	Marco para la caracterización WOE
B2 (Probable carcinógeno humano)	Guidelines for carcinogen Risk assessment (USEPA, 1986)

**Estimación cuantitativa del riesgo cancerígeno por exposición oral**

No evaluado en el programa IRIS

**Estimación cuantitativa del riesgo cancerígeno por inhalación**

No evaluado en el programa IRIS

## ✚ Bioaccesibilidad y Bioasimilabilidad

Hay varias definiciones:

Disponibilidad ambiental se refiere a la “parte de un contaminante que es liberada al medio ambiente a través de procesos de desorción, y que puede ser potencialmente absorbida por los organismos presentes en dicho entorno” (Junta de Andalucía, 2017).

Bioaccesibilidad, llamada también biodisponibilidad ambiental o se refiere a la “porción de un contaminante que está disponible en el ambiente y que un organismo adquiere a través de procesos fisiológicos de solubilización. (Junta de Andalucía, 2017).

Bioasimilabilidad: “proporción del contaminante que es bioaccesible y que finalmente es metabolizado por el receptor, lo cual le permite interactuar con los tejidos y órganos del organismo”. (Kuppusamy et al., 2017)

En el sentido más amplio, los procesos de bioasimilabilidad describen la capacidad de una sustancia química para interactuar con el mundo biológico y son cuantificables mediante el uso de múltiples herramientas (NRC, 2003). Por tanto, los procesos de bioasimilabilidad modifican la cantidad de metal en el suelo o sedimento que realmente se absorbe y está disponible para provocar un efecto en el organismo.

En la figura 4.9 se representan los procesos (Ehlers y Luthy, 2003) siguientes:

- ✚ Bioaccesibilidad en el suelo, procesos de destino y transporte: Comprende
  - (a) liberación de un contaminante unido a un sólido y su posterior transporte, y
  - (b) contacto directo de un contaminante ligado y
- ✚ Bioasimilabilidad (bioasimilabilidad y puntos finales): Comprende
  - (c) absorción por paso a través de una membrana, y
  - (d) incorporación en un órgano.

Las fracciones solubles de los contaminantes en el suelo son bioaccesibles, pero no todas son bioasimilables, (Koch y Reimer, 2012). Para ser bioasimilable, un contaminante del suelo debe atravesar una membrana biológica. Hay numerosos métodos de determinación de la bioaccesibilidad *in vitro*, y correlacionado con métodos *in vivo* (Ruby et al 1999; Juhasz et al,2003; Martínez Sánchez et al.,2013)

El objetivo del análisis de bioasimilabilidad es reducir la incertidumbre en las estimaciones de exposición y así mejorar la precisión de la evaluación de los riesgos (Means et al.; 1989(EPA); Ehlers y Luthy,2003)

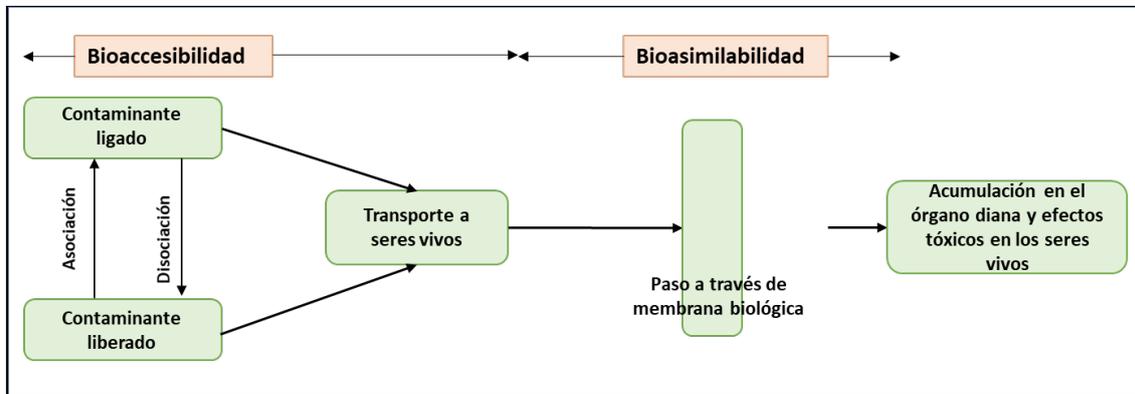


Figura 4.9.-Procesos de bioaccesibilidad y bioasimilabilidad de contaminantes en el suelo (Ehlers y Luthy,2003)

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos ha respaldado introducir la bioasimilabilidad en diversas rutas de exposición en sitios contaminados, como se muestra en "EPA Soil Bioavailability at Superfund Sites: Human Health

<https://www.epa.gov/superfund/soil-bioavailability-superfund-sites-human-health>

Sin embargo, el uso de la información sobre bioasimilabilidad en la evaluación de riesgos específicos de un emplazamiento no se ha generalizado, debido a la escasez de datos, la incertidumbre de las metodologías y la falta de validación de los métodos.

Los procedimientos de evaluación reglamentarios aceptados, incluidas las directrices actuales/niveles de cribado del suelo para determinar la contaminación, se basan en el contenido total de contaminantes, y esto no refleja la amenaza real para las personas (Kördel et al., 2013), esto conduce a una sobreestimación del riesgo (Martínez Sánchez et al 2013)

En general, los contaminantes retenidos en el suelo como intercambiables y solubles pueden evolucionar a formas menos biodisponibles., disminuyendo la bioaccesibilidad con el envejecimiento, de modo que los efectos tóxicos de los metales pueden adquirir concentraciones por debajo de las que puedan causar daños a la salud pública, disminuyendo el riesgo (Fig.4.10) (Kuppusamy et al., 2017)

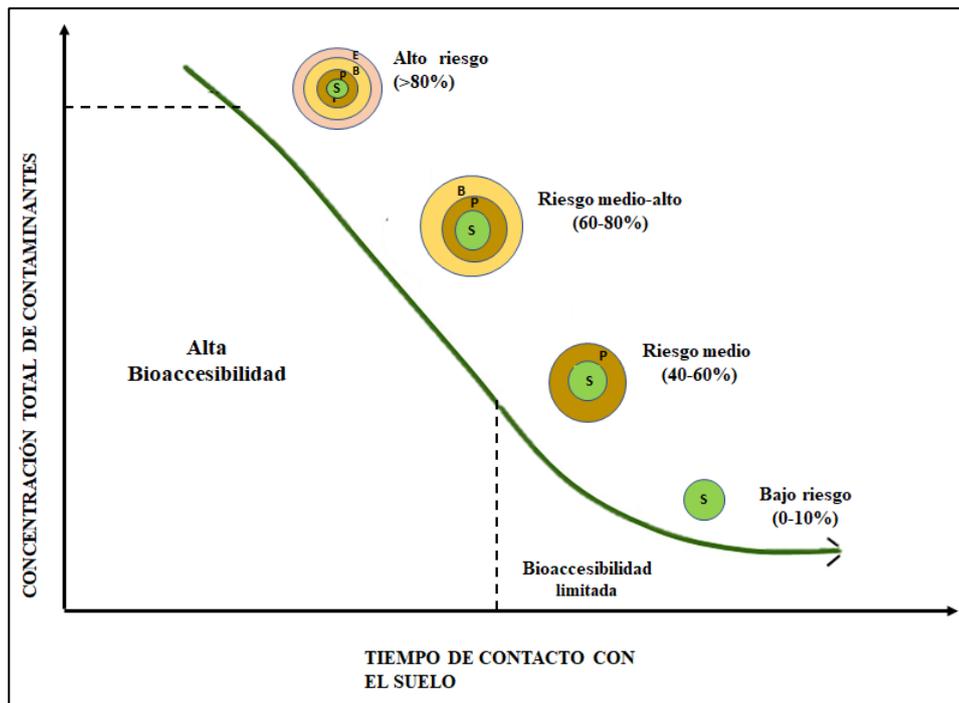


Figura 4.10.- Efecto del paso del tiempo en el contaminante del suelo. E: extraíble; B: Bioaccesible; P: Potencialmente biodisponible; S: Altamente secuestrado (Adaptado de Kuppusamy et al.,2017)

#### 4.2.2.- Evaluación de la Exposición

La exposición es el contacto de un contaminante con un límite externo de un receptor (superficie de exposición) durante una duración específica, por lo que para que se produzca la exposición, el contaminante y el receptor tienen que coincidir en el espacio y en el tiempo.

El tiempo de contacto continuo entre metal pesado y el individuo es el periodo de exposición. La exposición depende de magnitud, frecuencia y duración del contacto en un límite externo.

Los límites externos en las personas son la superficie de la piel o una superficie conceptual sobre la nariz y la boca abierta. (US.EPA, 2019)

La EPA define la exposición como "el contacto entre un agente y el exterior visible de una persona (por ejemplo, la piel y las aberturas del cuerpo)". Se tienen en cuenta todos los pasos anteriores, especialmente:

- Análisis del medio de exposición en el que se produce la migración de contaminantes. Qué variables controlan el proceso Qué modelos de transporte actúan y sensibilidad de la simulación empleada.
- Posibles destinatarios de los efectos.
- Importancia de las rutas de exposición y de los factores de exposición tomados en cuenta.

#### 4.2.2.1. Vías y receptores

Los contaminantes, como los metales pesados y arsénico, que se encuentran en los suelos de zonas mineras abandonadas, pueden estar bajo diversas formas: solubles en la solución del suelo, adsorbidos, complejados, o precipitados. En la figura 4.11, se muestra un escenario de las zonas mineras abandonadas, con las diferentes vías y rutas, en las que los metales pueden llegar al receptor, a través del aire, del agua, de los alimentos

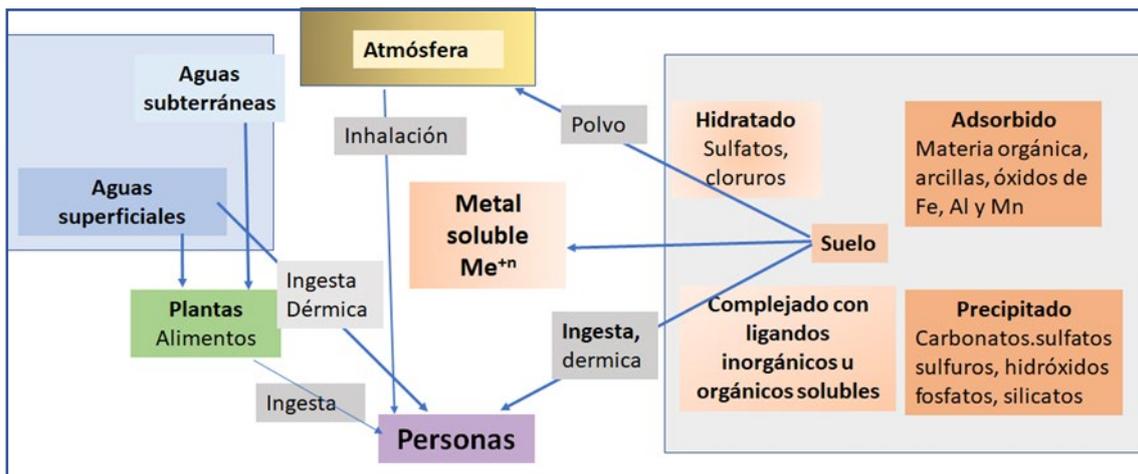


Figura 4.11.- Escenarios de exposición, fuente (suelos de contaminados con metales pesados), vías y rutas de contaminación para las personas.

Los contaminantes, desde el punto de vista del riesgo, pueden ser peligrosos en función de su movilidad (Richardson et al., 2006), y, en gran parte, solo un porcentaje de su concentración total puede llegar a estar bioaccesible.

#### 4.2.2.2. Cuantificación de la exposición.

La etapa final del análisis de la exposición implica la cuantificación de las dosis de contaminante que recibe el receptor en cada escenario evaluado. En el contexto de un análisis de riesgos, la exposición se estandariza por unidad de tiempo (según el periodo de exposición) y el peso del receptor expuesto.

La fórmula general para calcular la dosis de exposición,  $D$ , en mg/kg. Día, ecuación adoptada de (USEPA 1989, 1997, 2001) es la siguiente:

$$D = \frac{C * RC * EF * ED}{BW * AT}$$

Este algoritmo considera tres conjuntos de variables:

- ❖ Variables relacionadas con el compuesto químico: Concentración en el punto de exposición,  $C$ , expresado como
  - Concentración en el agua: mg/L<sub>agua</sub>,
  - Concentración en el suelo: mg/kg<sub>suelo</sub>,
  - Concentración en el aire: mg/m<sup>3</sup><sub>aire</sub>,
- ❖ Variables relacionadas con el receptor expuesto: la tasa de contacto  $RC$ , la frecuencia,  $EF$ , y duración de la exposición,  $ED$ , en días/año y el peso del receptor,  $BW$ , en kg.
- ❖ Variables de normalización: periodo de exposición promedio,  $AT$ , en días.

Cada una de estas variables tiene un rango de valores posibles. La selección de estos valores es crucial y debe estar debidamente justificada, de manera que, para cada escenario de exposición evaluado, se utilicen los valores que aseguren la estimación de la dosis máxima posible que razonablemente. (USEPA., 1989).

Las predicciones de la exposición son inciertas, por lo que se requiere la interacción entre métodos, mediciones y modelos para desarrollar la comprensión y los principios científicos.

La exposición por inhalación depende de la concentración de la sustancia química que hay en el aire, en la zona de respiración de la persona y de la tasa de inhalación.

La exposición a través de la inhalación está determinada por la cantidad de la sustancia química presente en el aire, en la zona donde la persona respira y por la velocidad a la que se inhala.

La exposición por ingestión depende de la concentración de la sustancia química presente en los alimentos u otros medios de exposición y de la tasa de ingestión.

La exposición dérmica es función de la masa del medio que entra en contacto con la piel durante un tiempo, Factor de absorción específico del compuesto químico (adimensional), ABS) y depende de la concentración de la sustancia química en el medio y la superficie de la piel disponible para el contacto.

Otra vía de transferencia a las personas, de metales pesados y arsénico, es por ingesta de alimentos cultivados (Martínez Sánchez et al 2012), o por pescado (Benhamed et al., 2016; Benhamed et al., 2017).

El As, Cd, Zn y Pb fueron identificados como agentes de riesgo potencial para la salud humana. De acuerdo con los estudios toxicológicos (USEPA, 2011a) de estos elementos, todos tienen efectos toxicológicos sobre la salud de los seres humanos y alguno como el As poseen tanto riesgo cancerígeno como no cancerígeno. (USEPA, 2002, 2011b; OMS, 2011).

Es importante tener en cuenta tanto los riesgos cancerígenos como los no cancerígenos en cada vía de exposición. Durante la etapa de evaluación de la exposición, se utilizará un enfoque específico para evaluar la exposición humana a los suelos en áreas residenciales, prestando especial atención al riesgo de cáncer en los niños expuestos. (Junta de Andalucía, 2017).

### 4.3. Caracterización del riesgo.

#### 4.3.1.-Cálculo del riesgo

Riesgo: “probabilidad de que un contaminante presente en el suelo entre en contacto con algún receptor con consecuencias adversas para la salud de las personas o el medio ambiente” (R.D. 9/2005, Junta de Andalucía, 2019;).

En esta fase se fusionan y sintetizan las conclusiones obtenidas del análisis de la exposición y del análisis toxicológico, logrando establecer mediante algoritmos sencillos un nivel cuantitativo específico de riesgo. USEPA 2014).

En el caso de los metales pesados/metaloides con efectos sistémicos (no cancerígenos), se reconoce la existencia de un intervalo de exposiciones, que va desde cero hasta un límite máximo, que el cuerpo puede soportar sin que se presente de manera significativa el efecto tóxico.

El cálculo del **riesgo por exposición a compuestos no cancerígenos** se realiza a través de la relación entre la dosis (D) o la concentración de exposición estimada (C) y los valores de referencia toxicológicos (por ejemplo, RfD o RfC). Se realizará para todas las rutas y todos los contaminantes, y será un sumatorio en riesgo por cancerígenos y en peligros para no cancerígenos.

RfD es la dosis de referencia (medida en mg/kg.día) , y RfC es la concentración de referencia.

El **cociente de peligro, HQ**, o riesgo no cancerígeno puede ser:

$$HQ = \frac{D}{RfD}$$

- **HQ > 1**, se considera que existe un riesgo para la salud **inaceptable** y requiere que tomar medidas de recuperación
- **HQ < 1**, el riesgo es **aceptable**

Para los **metales cancerígenos, como el arsénico** se considera que cualquier nivel de exposición lleva consigo una probabilidad finita, por pequeña que sea, de desarrollar una respuesta cancerígena. En este caso, la expresión de la potencia tóxica del contaminante se realiza a través del “factor de pendiente” (SF, Slope Factor) o “potencia de cáncer”, que indica el incremento en la probabilidad de desarrollar un cáncer, a lo largo de una vida, por exposición crónica a una dosis unitaria del contaminante.

Para caracterizar el **riesgo por exposición a compuestos cancerígenos** se establece la probabilidad de que un individuo desarrolle un cáncer a lo largo de su vida, en función de la dosis estimada y la toxicidad del compuesto (SF o URF),

$$\text{IR (Índice de riesgo)} = D \times \text{SF}$$

**IR > 10<sup>-5</sup> Riesgo inaceptable**

**IR < 10<sup>-5</sup> Riesgo aceptable**

La evaluación de riesgos lleva consigo la admisión de algunas variables, premisas, y condiciones, que deben ser identificadas de forma clara, ya que de ello depende el que los resultados de la caracterización de riesgos tengan un mayor o menor nivel de incertidumbre asociada., bien sea por la selección de escenarios, de parámetros o de modelos de contaminación.

Si en el riesgo final predomina el peso de una o varias vías, será preciso que el análisis se centre en las variables que las controlan.

## **II. RESUMEN GLOBAL**



## Resumen

La Tesis Doctoral “Riesgos para la salud humana por arsénico y metales pesados en suelos/sedimentos costeros potencialmente contaminados” se presenta por la modalidad de Compendio de Publicaciones, y comprende las siguientes aportaciones publicadas:

- **Aportación 1.** *Potential bioavailability assessment and distribution of heavy metal(oids) in cores from Portman Bay (SE, Spain).* Publicada en mayo 2019
- **Aportación 2.** *Assessment of risk from lead intake in mining areas: proposal of indicators.* Publicada en junio 2021
- **Aportación 3.** *Uptake of potentially toxic elements by edible plants in experimental mining Technosols: preliminary assessment.* Publicada en octubre 2021

Las zonas costeras son las más dinámicas de la Tierra, donde interactúan el suelo, la atmósfera, el mar y el agua dulce. Por ello, son zonas muy vulnerables y sensibles al cambio climático. Son un recurso limitado, por su extensión espacial acotada, ya que es una franja litoral de anchura variable, con diferentes condiciones naturales, económicas y sociales. Su carácter de interfase les confiere una gran diversidad de ambientes y recursos. Todo ello hace que estas áreas sean proclives al asentamiento de poblaciones a lo largo de la historia.

Las zonas mineras son “zonas críticas de elevado interés”, entendiéndose por ello que son “*territorios amenazados por desequilibrios medioambientales de origen antrópico, zonas que hayan soportado actividades mineras y áreas de influencia de las mismas, con especial atención a las que se encuentran en climas áridos, donde el agua es un recurso escaso*” Las minas metálicas han dejado un legado de terrenos abandonados y contaminación de las aguas superficiales por metales.

Las áreas de influencia de minas abandonadas, como son las zonas próximas a los focos de residuos mineros, las llanuras de inundación de ríos o las ramblas afectadas por la dispersión de metales pesados, son potencialmente peligrosas para las poblaciones.

No existen estadísticas fiables sobre el número total de minas abandonadas. Existe una información muy incompleta sobre su ubicación. Una serie de accidentes han tenido lugar en diferentes instalaciones mineras del mundo, con pérdida de vidas humanas, lo que produce unos problemas de contaminación, clasificados como contaminación

primaria, secundaria y terciaria, en función de la proximidad a los focos contaminantes y a los materiales que son dispersados y transportados por vía eólica o hídrica. Más de 23 millones de personas viven en llanuras de inundación afectadas por minas tanto activas como inactivas.

Una gran parte de estas zonas mineras tan degradadas, necesitan ser recuperadas por su alto nivel de riesgo para la salud humana y de los ecosistemas. La toma de decisiones para su recuperación pivota sobre la caracterización del riesgo de dichas zonas por contaminación de arsénico y metales pesados (cinc, plomo, cadmio, cobre, etc.) que son elementos potencialmente tóxicos (EPTs).

La evaluación de riesgos para estas zonas minero-metálicas costeras es muy compleja, surgiendo gran cantidad de lagunas de conocimiento e incertidumbres asociadas. La metodología general utilizada, y los procedimientos para llevar a cabo una evaluación de riesgos para la salud humana, comprenden las siguientes etapas:

- **Etapa 1:** Identificación de peligros y modelo conceptual de la contaminación.
- **Etapa 2:** Evaluación de la exposición.
- **Etapa 3:** Caracterización del riesgo.

Algunas de las incertidumbres existentes son las siguientes: 1) Incertidumbres metodológicas: Para la estimación/cálculo del riesgo para la salud humana, en zonas mineras, se han puesto a punto guías metodológicas dirigidas a la parte de riesgo físico para las personas, como seguridad física, accidentes físicos, etc, pero no se han aplicado métodos específicos para los riesgos por contacto directo con los elementos potencialmente tóxicos, como metales pesados y arsénico, como son los de ingesta, inhalación y dérmicos. 2) En los procedimientos de estimación/cálculo del Análisis de riesgos, la primera etapa es la “Identificación de peligros”, y tiene un punto clave que es la migración de contaminantes en diferentes situaciones ambientales, que se puede estimar de diferentes formas con una incertidumbre importante. 3) En la segunda etapa “Análisis de la toxicidad”, el elemento crítico es la “dosis-respuesta”. Las experiencias realizadas *in vivo* se ejecutan con metales pesados o compuestos de arsénico donde el metal/metaloide está soluble. En los suelos, los EPTs están en forma sólida, con diferente

mineralogía, su migración a los diferentes medios es distinta en función de una serie de escenarios. La dosis no corresponde al contenido del compuesto metálico del suelo, en absoluto. Esta incertidumbre es muy difícil de subsanar.4) En los procedimientos de estimación/cálculo de Análisis de riesgos, una de las etapas más importantes es la de Exposición. En ella, hay incertidumbres diversas para el cálculo de CDI (dosis diaria de ingesta, de inhalación o dérmica):

- Se utilizan los valores de concentración de EPTs totales, y no la cantidad bioasimilable por el cuerpo humano, lo que supone una sobrevaloración del riesgo.

- Por otra parte, el tamaño de partículas que se usa para el cálculo de la CDI de ingesta es el de 2 mm, y sin embargo la fracción de suelo que puede ser ingerida por mano-boca es el de menor de 250 micras.

En la investigación de esta Tesis Doctoral se plantea abordar estos temas comentados anteriormente con los siguientes objetivos y metodologías.:

**El Objetivo principal** es realizar:

*“Aportaciones a la resolución de incertidumbres para el cálculo/estimación del riesgo para la salud humana por elementos potencialmente tóxicos, por arsénico y metales pesados, en especial el plomo, en suelos/sedimentos contaminados por actividades mineras abandonadas en zonas costeras”.*

*Los objetivos parciales son:*

**Objetivos parciales:**

- Caracterización de los residuos procedentes de la minería de sulfuros en la Bahía de Portmán y estimar riesgo potencial para la salud humana por arsénico y metales pesados.
- Estimar/calcular las dosis de exposición al riesgo para la salud humana asociado a la ingesta de Plomo, y proponer un nuevo algoritmo para la sectorización de estos emplazamientos.
- Calcular la transferencia de arsénico y metales pesados del suelo a las plantas comestibles por las personas y animales, en suelos experimentales afectados por la minería, para ver la accesibilidad.

En las áreas mineras abandonadas, debido al alto riesgo potencial que representan, se considera importante la recuperación de una parte significativa de ellas, especialmente

en las zonas mediterráneas con un clima árido o semiárido y fuertes lluvias torrenciales, que causan una gran erosión y dispersión de sedimentos.

Las experiencias se han llevado a cabo en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y en Mazarrón, que corresponden a zonas afectadas y emplazamientos críticos para la evaluación de riesgos, con incertidumbres asociadas.

Se han estudiado 3 diferentes escenarios:

- Escenario 1. Evaluación de riesgos en playas, que corresponde a la Aportación 1
- Escenario 2, Evaluación de riesgos para la salud por plomo, Aportación 2, y
- Escenario 3, Aportación 3, estimación de riesgos potenciales para la salud humana, por transferencia de EPTs a plantas/alimentos cosechados en suelos afectados por la minería y análisis de soluciones para la recuperación de suelos por Technosoles.

En todas las muestras tomadas y georreferenciadas, se utilizaron las mismas metodologías de campo, igualmente se hizo con las metodologías de laboratorio, en las que se realizaron caracterización fisicoquímica (pH, granulometrías, carbonato cálcico), caracterización mineralógica, contenido en EPTs totales, contenido en EPTs solubles, bioaccesibilidad por ingesta, estudios de movilización de EPTs en diferentes escenarios ambientales, y cálculo de la relación SEM/AVS (solamente en la Bahía de Portman).

Se ha diseñado la experiencia en Technosoles para el cultivo, analizado EPTs en rizosferas y plantas (raíz, tallo) y lixiviados correspondientes a los distintos cultivos y diferentes Technosoles.

En metodologías de gabinete se han utilizado sistemas de información geográfica, herramientas informáticas como estadísticas, correlaciones, análisis cluster y factorial, así como otros algoritmos., en función de cada una de las experiencias.

Para la estimación/ cálculo del riesgo de ingesta se ha utilizado las metodologías de USEPA y el algoritmo desarrollado *ad hoc* para plomo.

Los resultados de las 3 experiencias realizadas en cada uno de los escenarios se resumen a continuación.

**Escenario 1:** En la Aportación 1 se desarrollan las experiencias sobre evaluación de riesgos en playas afectadas por la contaminación minera, con un uso residencial, con núcleos de población más o menos grandes, donde los receptores son las personas (adultos

y niños), que pueden tener riesgos potenciales por ingesta de suelo, ingesta de agua de la playa, inhalación y dérmico, siendo el más frecuente el de ingesta de suelo, sobre todo en niños. También se evalúa la migración de EPTs al agua marina.

El mejor conocimiento de la fuente contaminante (caracterización físico-química y mineralógica, movilización de contaminantes en diferentes escenarios) facilita la identificación de elementos críticos y disminuye el nivel de incertidumbre.

Las metodologías empleadas en los análisis de sedimentos costeros permiten una clara diferenciación de los sedimentos vertidos directamente en tierra, de los vertidos al mar.

Los sedimentos/suelos mineros, tanto en playas como en balsas de lodos de flotación, que son más reactivos, (con mayor riesgo para la salud humana), son los que presentan textura fina, no han sufrido granoselección, ya sea porque fueron vertidos directamente en tierra, o vertidos al mar y la dinámica costera no permitió su dispersión. Corresponden a materiales con menor pH, presencia de jarosita, y abundancia de filosilicatos, óxidos y oxihidróxidos de hierro.

Los sedimentos de textura más gruesa, vertidos al mar y que la corriente los devuelve a la playa granoseleccionados, son menos reactivos y con un menor nivel de riesgo, tienen un pH elevado, una baja movilidad de EPTs y una composición mineralógica que suele estar asociada a altos contenidos de siderita y de óxidos e hidróxidos de hierro, como goethita, magnetita, hematites y akaganeita.

La mineralogía, junto al pH, granulometría y bioaccesibilidad son excelentes indicadores de riesgo de las zonas minero-metálicas

La relación SEM/AVS, en zonas costeras afectadas por la minería, es eficaz como indicador de riesgo de migración de metales pesados a las aguas.

**Escenario 2:** En este escenario, **Aportación 2**, se aborda la incertidumbre del cálculo/estimación del riesgo para la salud de un EPT peligroso, el plomo, mayoritario en las zonas mineras metálicas abandonadas, catalogado como B2 (posible cancerígeno humano), pero que aún no está nada claro su riesgo cancerígeno en humanos, y no es posible calcularlo, no hay factor de pendiente para el plomo, según la red IRIS. Sí se puede calcular el riesgo no cancerígeno o sistémico. Como su concentración es muy elevada en estas zonas mineras, su evaluación es complicada.

En esta Tesis Doctoral, el algoritmo desarrollado para plomo es en función de la peligrosidad de la fuente, y se propone para la estimación/cálculo del riesgo por ingesta de plomo para la salud humana, resultando ser válido para la evaluación de las zonas costeras con influencia minero-metálica. La dosis estimada de exposición de plomo por ingesta (DIPb) es función de:

$$(DIPb) = f(Gr, M, BA, CE, pH, Pbs)$$

y DIPb se obtuvo como:

$$DIPb = (I_{Gr} * I_M * I_{CE} * I_{pH} * I_{Pbs} * I_{BA})^{1/6}$$

siendo  $I_{Gr}$ : Indicador de granulometría;  $I_M$ : Indicador del Metal;  $I_{CE}$ : Indicador de Conductividad Eléctrica,  $I_{pH}$ : Indicador de pH;  $I_{Pbs}$ : Indicador de Pb soluble;  $I_{BA}$ : Indicador de bioaccesibilidad.

El algoritmo de estimación del riesgo para la salud humana, es un sistema abierto, válido para incorporar otros indicadores y EPTs.

Escenario 3. **Aportación 3.** Un punto crítico en las zonas de influencia minera es la dispersión, con la consiguiente contaminación de los suelos agrícolas circundantes. Para simular esa situación, se llevó a cabo una experiencia en invernadero, evaluando la transferencia de elementos potencialmente tóxicos procedentes de Technosoles mineros, y su absorción por tres tipos de plantas hortícolas: brócoli (*Brassica oleracea* var. *italica*), lechuga (*Lactuca sativa*) y cebolla (*Allium cepa*), cuyas diferentes partes se destinan al consumo humano y de animales de granja (hojas, raíces, partes comestibles).

Las características físico-químicas y mineralógicas de los suelos de cultivo, así como el tipo de planta cultivada, condicionan la transferencia de arsénico y metales pesados del suelo a la planta y por tanto el riesgo potencial para la salud de las personas.

Se construyeron Technosoles para el cultivo, se han analizado EPTs en rizosferas y plantas (raíz, tallo) y lixiviados correspondientes en los distintos cultivos y Technosoles.

Las **Conclusiones generales** son:

- 1.- El mejor conocimiento de la fuente contaminante facilita la identificación de elementos críticos y disminuye el nivel de incertidumbre. La mineralogía, junto al pH, granulometría y bioaccesibilidad son excelentes indicadores de riesgo de las zonas minero-metálicas
- 2.- El algoritmo en función de la peligrosidad de la fuente propuesto para la estimación/cálculo del riesgo por ingesta de plomo para la salud humana ha resultado ser válido para la evaluación de las zonas costeras con influencia minero-metálica.
- 3.- En los suelos de cultivo afectados, se recomienda que se realicen proyectos piloto o de demostración antes de emprender un nuevo cultivo. Los Technosoles obtenidos con filler calizo o residuos de la construcción han demostrado ser una tecnología adecuada para la rehabilitación/recuperación in situ de los suelos afectados por la minería.
- 4.- En función de los resultados globales, se propone una sectorización para la priorización de actuaciones de recuperación de zonas mineras abandonadas, en este caso aplicado a la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Figura 1). Las zonas de mayor riesgo son las que coinciden con los núcleos de población y con los focos (en la Sierra o junto al Mar Menor o al Mediterráneo) en un perímetro de menos de 500 m (contaminación primaria), le siguen las ramblas más próximas a los focos y zonas colindantes en un perímetro de 1000 m desde el foco (contaminación secundaria) y para contaminación terciaria se designan los suelos colindantes y de cultivo afectados, a mayor distancia de 1000 metros.

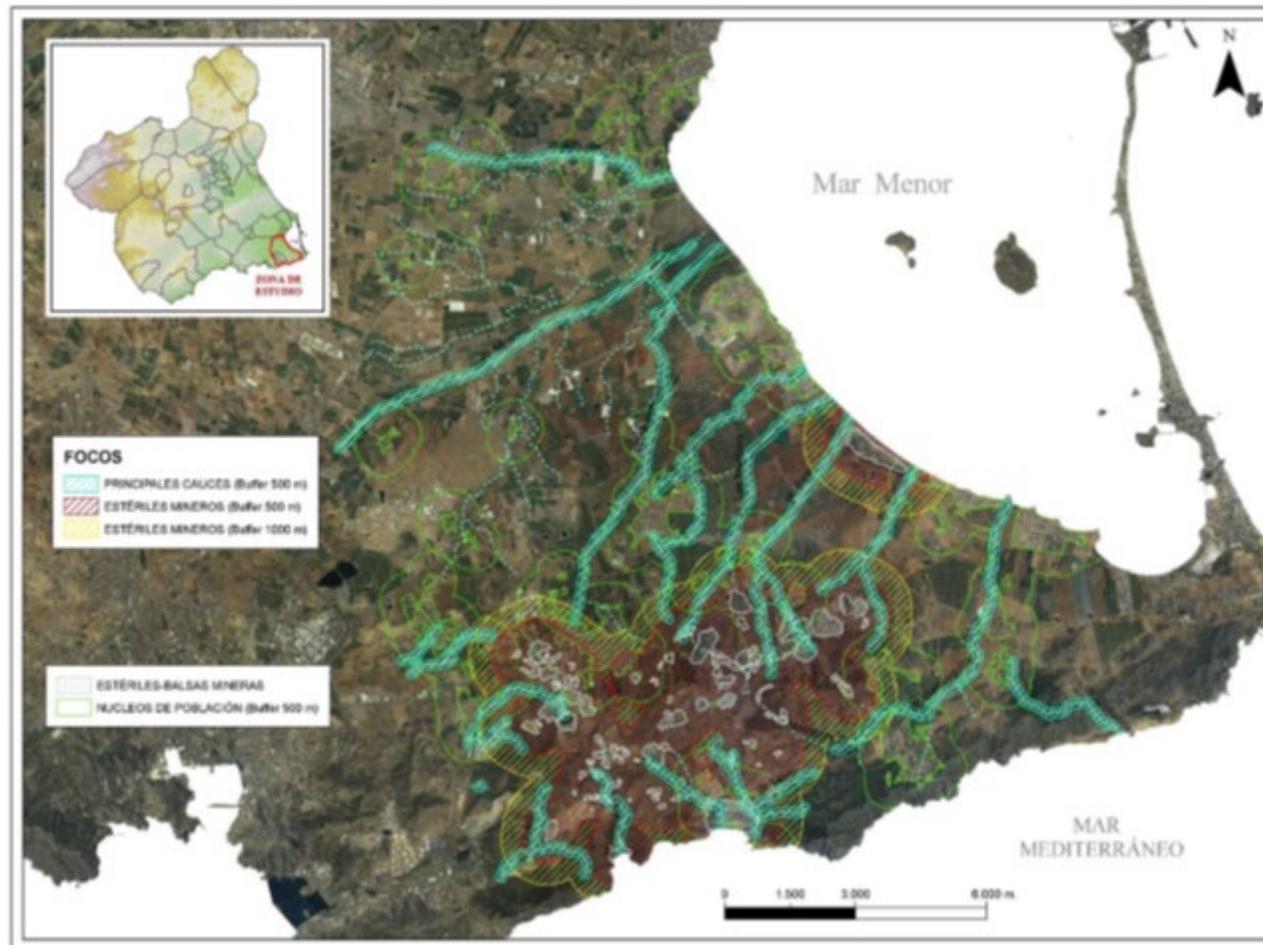


Figura 1.- Sectorización del riesgo para la salud de las personas por contaminación con arsénico y metales pesados en la Sierra Minera Cartagena-La Unión y área de influencia



**ABSTRACT**



## Abstract

The PhD thesis, entitled "Human health risks from arsenic and heavy metals in potentially contaminated coastal soils/sediments", is presented as a "Compendium of Publications".

**Contribution 1:** Potential bioavailability assessment and distribution of heavy metal(oids) in cores from Portman Bay (SE, Spain). Published in May 2019. <https://doi.org/10.1144/geochem2018-054>

**Contribution 2:** Assessment of risk from lead intake in mining areas: proposal of indicators. Published in June 2021. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00995-y>

**Contribution 3:** Uptake of potentially toxic elements by edible plants in experimental mining Technosols: preliminary assessment. Published in October 2021. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01091-x>

Coastal zones are the most dynamic areas on Earth, where land, atmosphere, sea and freshwater interact. As a result, they are highly vulnerable and sensitive to climate change. It is a limited resource due to its limited spatial extent, being a coastal strip of variable width with different natural, economic and social conditions. Its interface character gives it a great diversity of environments and resources. All this makes these areas susceptible to human settlement throughout history.

Mining areas are "critical areas of high interest", i.e. "*areas threatened by environmental imbalances of anthropogenic origin, areas that have suffered from mining activities and areas affected by mining activities, with particular attention to areas in arid climates where water is a scarce resource*". The legacy of metal mines has resulted in the contamination of surface water and the creation of abandoned land.

Areas of influence of abandoned mines, such as areas near mine tailings, river floodplains or watercourses affected by the dispersion of heavy metals, are potentially hazardous to the population.

There are no reliable statistics on the total number of abandoned mines. Information on their location is very incomplete. A number of accidents have occurred at various mining sites around the world, causing loss of life and resulting in pollution problems, classified as primary, secondary and tertiary pollution, depending on the proximity of the

pollution sources and the materials dispersed and transported by wind or water. More than 23 million people live in floodplains affected by both active and inactive mines.

A large proportion of these degraded mining areas need to be reclaimed because of the high risk they pose to human and ecosystem health. The decision-making process for their reclamation is based on the characterisation of the risk of contamination with arsenic and heavy metals (zinc, lead, cadmium, copper, etc.), which are potentially toxic elements (PTEs).

Risk assessment for these coastal metal mining areas is very complex, with a large number of knowledge gaps and associated uncertainties. The general methodology and procedures for carrying out a human health risk assessment include the following steps

- **Tier 1:** Hazard identification and conceptual model of contamination.
- **Tier 2:** Exposure assessment, where the calculations are overestimated because the total heavy metal and arsenic content is taken as the intake dose.
- **Tier 3:** Risk characterisation

Some of the existing uncertainties are the following 1) Methodological uncertainties: For the estimation/calculation of the risk to human health in mining areas, methodological guidelines have been developed for the physical risk to people, such as physical safety, physical accidents, etc., but no specific methodologies have been applied for the risks from direct contact with potentially toxic elements such as heavy metals and arsenic, such as ingestion, inhalation and dermal risks. 2) In the estimation/calculation procedures of risk analysis, the first step "hazard identification" has a key point, namely the migration of pollutants in different environmental situations, which can be estimated in different ways with significant uncertainty. 3) In the second step, "toxicity analysis", dose-response is the critical element. In vivo experiments are performed with heavy metals or arsenic compounds where the metal/metalloid is soluble. In soils, PTEs are in solid form with different mineralogy, their migration to different media is different depending on a number of scenarios. The dose does not correspond to the metal content of the soil. This uncertainty is very difficult to overcome. 4) In the estimation/calculation procedures of risk analysis, one of the most important steps is the exposure step. Here there are different uncertainties for the calculation of the CDI (ingestion, inhalation or dermal daily dose):

- Concentrations of total PTEs are used rather than the amount that can be bioassimilated by the human body, leading to an overestimation of the risk.
- On the other hand, the particle size used to calculate the ingestion CDI is 2 mm, but the fraction of soil that can be ingested by hand-mouth is less than 250  $\mu$ .

In the research of this thesis, we propose to address these issues with the following objectives and methodologies:

The **main objective** is:

"Contribute to the resolution of uncertainties in the calculation/estimation of the risk to human health from potentially toxic elements, arsenic and heavy metals, in particular lead, in soils/sediments contaminated by abandoned mining activities in coastal areas".

The **sub-objectives** are:

- ❖ The characterisation of waste from sulphide mining in Portmán Bay and the estimation of the potential risk to human health from arsenic and heavy metals are the focus of this study.
- ❖ Estimate and calculate the exposure doses to human health risk associated with lead intake and to propose a new algorithm for the sectorisation of these sites.
- ❖ Calculate the transfer of arsenic and heavy metals from soil to edible plants by humans and animals in experimental soils affected by mining, with the aim of determining accessibility.

In areas where mining has been abandoned, the high potential risk they represent necessitates the reclamation of a significant portion of the land. This is particularly relevant in Mediterranean regions with arid or semi-arid climates and heavy torrential rains, which can cause severe erosion and sediment dispersion. The experiments were conducted in three blocks at the Sierra Minera de Cartagena-La Unión and Mazarrón, respectively, in accordance with the aforementioned scenarios, which correspond to the affected areas and critical sites for risk assessment, with associated uncertainties.

The following scenarios are presented for consideration:

Scenario 1. Beach risk assessment corresponding to Contribution 1

Scenario 2. Lead health risk assessment corresponding to Contribution 2

Scenario 3. The third contribution is an estimation of the potential risks to human health from the transfer of PTEs to plants and food harvested from mining-affected soils. Additionally, it presents an analysis of solutions for soil remediation by Technosols.

In all the samples taken and geo-referenced, the same methodologies were employed as in the field. The same approach was taken with the physico-chemical characterisation (pH, granulometries, calcium carbonate), and mineralogical characterisation (total PTE content, soluble PTE content, bioaccessibility by ingestion, PTE mobilisation studies in different environmental scenarios, and calculation of the SEM/AVS ratio only in the Portman beach).

The experience in Technosols has been designed for cultivation. EPTs have been analysed in rhizospheres and plants (root, stem) and corresponding leachates in the different crops and Technosols.

In laboratory methodologies, geographic information systems, computer tools such as statistics, correlations, cluster and factorial analysis, as well as other algorithms have been used, depending on each of the experiences.

In order to estimate the intake risk, methodologies developed by the US Environmental Protection Agency (US EPA) and an ad hoc algorithm designed for lead have been employed.

The results of the three experiments conducted in each scenario are presented in the following summary:

In the **first scenario** (Contribution 1), the experiences developed in Contribution 1 concern the risk assessment of beaches affected by mining contamination, with a residential use and a population centre of varying size. The receptors are people, including adults and children, who may be at risk from soil ingestion, ingestion of beach water, inhalation and dermal exposure. The most frequent risk is soil ingestion, particularly in children. Furthermore, the migration of PTEs to seawater is also assessed.

A more detailed understanding of the pollutant source, encompassing its physico-chemical and mineralogical characteristics, as well as its mobilisation in diverse scenarios, enables the identification of pivotal elements and minimises the level of uncertainty.

The mining sediments/soils, both on beaches and in flotation sludge ponds, which are more reactive and therefore pose a greater risk to human health, are those with a fine texture and which have not undergone grain sorting. This is either because they were dumped directly on land or because, having been dumped into the sea, coastal dynamics did not allow their dispersion. These materials exhibit a lower pH, the presence of jarosite, and an abundance of iron phyllosilicates, oxides, and oxyhydroxides.

Sediments of a coarser texture that are deposited at sea and subsequently transported back to the beach by the current exhibit reduced reactivity and a lower risk level. They display a high pH, low mobility of PTEs and a mineralogical composition typically associated with elevated contents of siderite and iron oxides and hydroxides, including goethite, magnetite, hematite and akaganeite

Mineralogy, in conjunction with pH, granulometry and bioaccessibility, constitutes an excellent set of risk indicators for metal-mineral zones.

The SEM/AVS ratio is an effective indicator of the risk of heavy metal migration into coastal waters in areas affected by mining.

In the **second scenario** (Contribution 2), the uncertainty surrounding the calculation or estimation of the health risk associated with a hazardous PTE, lead, is addressed. Lead is predominantly found in abandoned metal mining areas and is classified as B2 (possible human carcinogen). However, the carcinogenic risk to humans remains unclear, and the carcinogenicity of lead cannot be calculated. According to the IRIS network, there is no slope factor for lead. Nevertheless, the non-carcinogenic or systemic risk can be calculated. Due to its high concentration, the assessment of this substance is complicated.

This doctoral thesis presents an algorithm for estimating the risk to human health from lead ingestion. The algorithm is a function of the source hazard and is proposed for use in coastal areas with a mining-metallic influence. The estimated dose of lead exposure by ingestion (DIPb) is a function of the following variables:

$$(DIPb) = f(Gr, M, BA, EC, pH, Pbs)$$

and (DIPb) was calculated as follows:

$$DIPb = (I_{Gr} * I_M * I_{EC} * I_{pH} * I_{Pbs} * I_{BA})^{1/6}$$

The above abbreviations correspond to the following:  $I_{Gr}$ : Granulometry Indicator;  $I_M$ : Metal Indicator;  $I_{EC}$ : Electrical Conductivity Indicator;  $I_{pH}$ : pH Indicator;  $I_{Pbs}$ : Soluble Pb Indicator;  $I_{BA}$ : Bioaccessibility Indicator.

The human health risk estimation algorithm is an open system that is capable of incorporating other indicators and PTEs in a valid manner.

In the **third scenario** (Contribution 3), a critical point in areas of mining influence is the dispersion of contaminants, which subsequently contaminate the surrounding agricultural soils. To simulate this situation, a greenhouse experiment was conducted to evaluate the transfer of potentially toxic elements from mining Technosols and their uptake by three types of horticultural plants: broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*), lettuce (*Lactuca sativa*) and onion (*Allium cepa*). The experiment was designed to assess the transfer and uptake of elements from mining technosols by different plant parts intended for human and farm animal consumption, including leaves, roots and edible parts.

The physico-chemical and mineralogical characteristics of the soils used for cultivation, in conjunction with the type of plant grown, serve to determine the transfer of arsenic and heavy metals from the soil to the plant, and thus the potential risk to human health.

Technosols were constructed for cultivation purposes, and the concentrations of plant-available elements (PTEs) were determined in rhizospheres and in plants (root, stem) and in corresponding leachates in the different crops and Technosols.

The **general conclusions** may be summarized as follows:

- 1.- A more detailed understanding of the source of contamination allows for the identification of critical elements and a reduction in the level of uncertainty. In the context of metal mining, mineralogy, in conjunction with pH, granulometry and bioaccessibility, serve as highly effective risk indicators.
2. The source hazard-based algorithm proposed for the estimation/calculation of the risk to human health from lead intake has been validated for the assessment of coastal areas with a mining-metallic influence.
3. It is recommended that pilot or demonstration projects be carried out on affected arable soils before new cultivation is undertaken. The use of limestone filler or construction waste as a Technosol has been demonstrated to be an effective technology for the rehabilitation and reclamation of mining-affected soils.
- 4.- A sectorisation is proposed as a means of prioritising actions for the recovery of abandoned mining areas, with the aim of applying this approach to the Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Figure 1). The areas of greatest risk are those which coincide with population centres and focal points (in the Sierra or next to the Mar Menor or the Mediterranean) within a perimeter of less than 500 metres (primary contamination), followed by the wadis closest to these areas. In order to identify these areas most at risk, a distinction is made between primary, secondary and tertiary contamination. Primary contamination refers to the areas in close proximity to the focal points and adjoining areas within a perimeter of 1000 metres from the focal point. Secondary contamination encompasses the adjoining and cultivated land affected at a distance of more than 1000 metres. Tertiary contamination, finally, refers to the areas situated at a distance of more than 1000 metres from the focal points and adjoining areas.

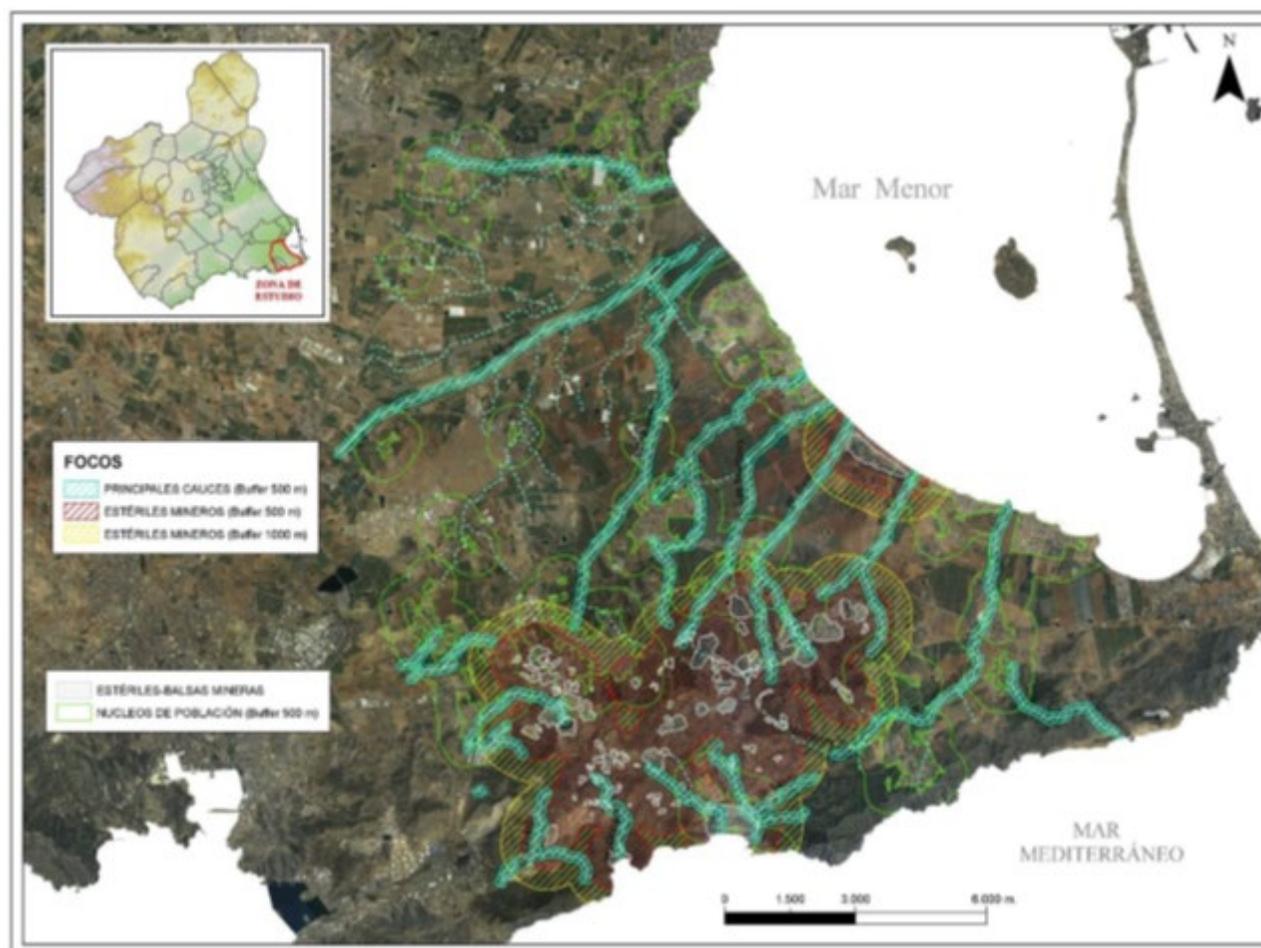


Figure 1.- Sectorisation of the risk to human health due to arsenic and heavy metal contamination in the Sierra Minera Cartagena-La Unión and its surrounding area.



### **III. ARTÍCULOS**



### **III.1.- APORTACIÓN 1**

*Potential bioavailability assessment and distribution of heavy metal(oids) in cores from Portman Bay (SE, Spain)*



---

***POTENTIAL BIOAVAILABILITY ASSESSMENT AND DISTRIBUTION OF HEAVY METAL(OIDS) IN CORES FROM PORTMAN BAY (SE, SPAIN)***

---

**Abstract**

A total of 120 sediments from 12 cores of Portman Bay (SE Spain) were studied to assess the degree of contamination and ecological risk related to potentially toxic elements (PTEs) by combining a geochemical and mineralogical characterization with the assessment of the bioavailable forms of trace metals (As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn). With this purpose, sediment contamination was assessed by total and water-soluble content, and potential bioavailability by the simultaneously extracted metals and acid-volatile sulphides (SEM-AVS) approach, and by an oral bioaccessibility extraction procedure.

The sediments are essentially sandy (>80%). The most important minerals are: iron phases such as siderite, iron oxides and hydroxides and pyrite; clay minerals such as clinocllore, greenalite and biotite; and quartz. Occasionally, jarosite and carbonates (calcite and dolomite) appear. The total PTEs content is high whereas the sediments generally have a very low soluble PTE content.

The SEM/AVS ratio is less than unity in most samples, indicating that there is enough sulphur so that if there was a release of metals, they could precipitate as sulphides. After the bioaccessibility extraction, the results showed that zinc and cadmium are more bioaccessible in the intestinal environment (alkaline) while the rest of the elements have greater availability in the stomach (acid).

**Keywords:** sediment cores; bioaccessibility; potentially toxic elements; SEM; AVS; Portman Bay



**POTENTIAL BIOAVAILABILITY ASSESSMENT AND DISTRIBUTION OF HEAVY METAL(OIDS) IN CORES FROM PORTMAN BAY (SE, SPAIN)**

<b><i>Autores</i></b>	MARI LUZ GARCÍA-LORENZO <sup>1</sup> , CARMEN PÉREZ-SIRVENT <sup>2</sup> , MARÍA JOSÉ MARTÍNEZ-SÁNCHEZ <sup>2</sup> , JOSÉ MOLINA-RUIZ <sup>3</sup> , SALVADORA MARTÍNEZ <sup>2</sup> , XABIER ARROYO <sup>4</sup> , LUCÍA BELÉN MARTÍNEZ-MARTÍNEZ <sup>2</sup> , JAUME BECH <sup>5</sup>
<b><i>Filiación</i></b>	1.- Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid 2.- Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia 3.-Departamento de Geografía. Facultad de Geografía. Universidad de Murcia 4.- CAI de Técnicas Geológicas, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid 5.- Facultad de Biología. Universidad de Barcelona
<b><i>Revista</i></b>	Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis
<b><i>Editor</i></b>	GEOLOGICAL SOC PUBL HOUSE(England)
<b><i>ISSN/EISSN</i></b>	1467-7873/ 2041-4943
<b><i>Factor de impacto</i></b>	1.268
<b><i>JIF Cuartil</i></b>	Q3
<b><i>JIF Percentil</i></b>	27.65
<b><i>Clasificación por factor de impacto de la revista</i></b>	62/85
<b><i>JCI 2019</i></b>	0.44
<b><i>Fecha de publicación</i></b>	Mayo 2019
<b><i>DOI</i></b>	<a href="https://doi.org/10.1144/geochem2018-054">https://doi.org/10.1144/geochem2018-054</a>
<b><i>Volumen</i></b>	19
<b><i>Páginas</i></b>	193-200
<b><i>Palabras clave</i></b>	Testigos sedimentarios; Bioaccesibilidad; Elementos Potencialmente Tóxicos; SEM; AVS; Bahía de Portmán
<b><i>Estado</i></b>	Publicado



## **III.2.- APORTACIÓN 2**

*Assessment of risk from lead intake in mining areas:  
proposal of indicators*



---

***ASSESSMENT OF RISK FROM LEAD INTAKE IN  
MINING AREAS: PROPOSAL OF INDICATORS***

---

**Abstract**

This study discusses an estimate of the risk associated with the intake of soil contaminated by lead, based on the nature of the source, through a detailed study of the parameters that can influence the bioaccessibility of the element from soil intake. Statistical variables that are related to the solubility and bioavailability of lead are used for this purpose.

This includes considering the values of pH, electrical conductivity, particle size, mineralogical composition and the bioaccessibility/bioavailability of lead. Obtaining an algorithm, represented by different probability distributions of the parameters considered, needs a thorough knowledge of the source materials, which may allow estimating/evaluating the intake health risk provided by the concentration of the metal present. The selected materials are from sites affected by mining activities in the Region of Murcia (SE of Spain) and soils in nearby areas, using a total of 186 samples. Soil samples, once screened and homogenized, were parameterized by determining pH, electrical conductivity, granulometry, both total and water-extractable Pb content. Oral bioaccessibility tests were also performed, and a detailed mineralogical analysis by X-ray diffraction was carried out.

**Keywords:** Risk assessment; Lead contamination; Gastric bioaccessibility; Soils; Risk indicators



---

**ASSESSMENT OF RISK FROM LEAD INTAKE IN  
MINING AREAS: PROPOSAL OF INDICATORS**

---

<b><i>Autores</i></b>	<b>CARMEN PÉREZ SIRVENT<sup>1</sup>, LUCÍA BELÉN MARTÍNEZ MARTÍNEZ<sup>1</sup>, SALVADORA MARTÍNEZ LÓPEZ<sup>1</sup>, CARMEN HERNÁNDEZ PÉREZ<sup>1</sup>, M<sup>a</sup> LUZ GARCÍA LORENZO<sup>2</sup>, JAUME BECH<sup>3</sup>, M<sup>a</sup> JOSÉ MARTÍNEZ SÁNCHEZ<sup>1</sup></b>
<b><i>Filiación</i></b>	1.- Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia 2.- Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid 3.-Universidad de Barcelona
<b><i>Revista</i></b>	Environmental Geochemistry and Health
<b><i>Editor</i></b>	Springer
<b><i>ISSN/EISSN</i></b>	0269-4042/1573-2983
<b><i>Factor de impacto</i></b>	4.898
<b><i>JIF cuartil</i></b>	Q1
<b><i>JIF percentil</i></b>	80.50
<b><i>Clasificación por factor de impacto de la revista</i></b>	20/100
<b><i>JCI 2021</i></b>	0.94
<b><i>Fecha de publicación</i></b>	19 de junio 2021
<b><i>DOI</i></b>	<a href="https://doi.org/10.1007/s10653-021-00995-y">https://doi.org/10.1007/s10653-021-00995-y</a>
<b><i>Volumen</i></b>	44
<b><i>Páginas</i></b>	447-463
<b><i>Palabras clave</i></b>	Evaluación del riesgo - Contaminación por plomo- Bioaccesibilidad gástrica - Suelos - Indicadores del riesgo
<b><i>Estado</i></b>	Publicado



### **III.3 APORTACIÓN 3**

*Uptake of potentially toxic elements by edible plants in experimental mining Technosols: preliminary assessment*



---

***UPTAKE OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS BY  
EDIBLE PLANTS IN EXPERIMENTAL MINING  
TECHNOSOLS: PRELIMINARY ASSESSMENT***

---

Abstract

A study was carried out to evaluate the absorption of potentially toxic elements from mining Technosols by three types of vegetable plants (broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*), lettuce (*Lactuca sativa*) and onion (*Allium cepa*)), the different parts of which are intended for human and farm animal consumption (leaves, roots, edible parts). The preliminary results obtained highlight the importance of the design of the mining Technosols used for agricultural purposes, obtained from soils and sediments of mining origin and amended with residues of high calcium carbonate concentrations (limestone filler and construction and demolition wastes). The experiment was carried out in a greenhouse, and the total metal(loid)s concentration (As, Pb, Cd, Cu, Fe, Mn and Zn) of the soil, rhizosphere, aqueous leachates and plant samples was monitored, the translocation and bioconcentration factors (TF and BCF, respectively) being calculated. The characterization of the soils included a mobilization study in media simulating different environmental conditions that can affect these soils and predicting the differences in behavior of each Technosol. The results obtained showed that the levels of potentially toxic elements present in the cultivated species are within the range of values mentioned in the literature when they were cultivated in soils with calcareous amendments.

However, when the plants were grown in contaminated soils, the potentially toxic elements levels varied greatly according to the species, being higher in onions than in lettuce. Experiments with the use of lime filler or construction and demolition wastes for soil remediation result in crops that, in principle, do not present health risks and are similar in development to those grown on non-contaminated soil.

**Keywords:** Plant uptake; Metal(loid)s; Arsenic; Technosols ; Soil remediation



**UPTAKE OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS BY  
EDIBLE PLANTS IN EXPERIMENTAL MINING  
TECHNOSOLS: PRELIMINARY ASSESSMENT**

<b><i>Autores</i></b>	MARÍA JOSÉ MARTÍNEZ-SÁNCHEZ <sup>1</sup> , CARMEN PÉREZ-SIRVENT <sup>1</sup> SALVADORA MARTÍNEZ-LÓPEZ <sup>1</sup> , MARI LUZ GARCÍA-LORENZO <sup>2</sup> , INÉS AGUDO <sup>1</sup> . LUCÍA BELÉN MARTÍNEZ-MARTÍNEZ <sup>1</sup> . CARMEN HERNÁNDEZ-PÉREZ <sup>1</sup> . JAUME BECH <sup>3</sup>
<b><i>Filiación</i></b>	1.- Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia 2.- Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid 3.-Facultad de Biología. Universidad de Barcelona
<b><i>Revista</i></b>	Environmental Geochemistry and Health
<b><i>Editor</i></b>	Springer
<b><i>ISSN/EISSN</i></b>	0269-4042/1573-2983
<b><i>Factor de impacto</i></b>	4.898
<b><i>JIF cuartil</i></b>	Q2
<b><i>JIF percentil</i></b>	56.48
<b><i>Clasificación `por factor de impacto de la revista</i></b>	24/54
<b><i>JCI 2021</i></b>	0.94
<b><i>Fecha de publicación</i></b>	21 Octubre 2021
<b><i>DOI</i></b>	<a href="https://doi.org/10.1007/s10653-021-01091-x">https://doi.org/10.1007/s10653-021-01091-x</a>
<b><i>Volumen</i></b>	44
<b><i>Páginas</i></b>	1649-1665
<b><i>Palabras clave</i></b>	Absorción por las plantas-Metales-Arsénico-Tecnosuelos-Remediación del suelo
<b><i>Estado</i></b>	Publicado



## **IV. BIBLIOGRAFIA INTRODUCCION**



#### IV. BIBLIOGRAFIA

- Adriano, D.C., (1986). Trace Elements in terrestrial Environments. Springer-Verlag, 866pp.
- Adriano, D. C., & Chlopecka, A. (1997). Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. En: *Contaminated soils*. 3<sup>rd</sup> International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Ed. INRA, París, 525 pp.
- Adriano, D. C. (2001). *Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals* (2nd ed.). Springer.
- AEMA (2008) Evolución de las zonas costeras en Europa *Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino*, 2008 I.S.B.N.: 978-84-8320-455-9
- Alberruche, E., Arranz-González, J. C., Rodríguez, R., Vadillo, L., Rodríguez-Gómez, V., & Fernández-Naranjo, F. J. (2016). Simplified guide for closed/abandoned mining waste facilities risk assessment. *Publisher: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid. www.researchgate.net/publication, (31247), 2577.*
- Alloway, B. J. (1995). “The origins of heavy metals in soils”. En: *Heavy Metals in Soils*. Ed. Alloway B. J. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 368 pp.
- Amils, R., Fernández-Remolar, D., Parro, V., Rodríguez-Manfredi, J. A., Oggerin, M., Sánchez-Román, M., López, F. J., Fernández-Rodríguez, J. P., Puente-Sánchez, F., Briones, C., Prieto-Ballesteros, O., Tornos, F., Gómez, F., García-Villadangos, M., Rodríguez, N., Omoregie, E., Timmis, K., Arce, A., Sanz, J. L., & Gómez-Ortiz, D. (2014). Río tinto: A geochemical and mineralogical terrestrial analogue of mars. *Life* (Basel, Switzerland), 4(3), 511-534. <https://doi.org/10.3390/life4030511>
- Arranz-González, J., Rodríguez-Gómez, V., Rodríguez-Pacheco, R., Fernández-Naranjo, F. J., Vadillo-Fernández, L., & Alberruche del Campo, E. (2019). *Guía para la rehabilitación de instalaciones abandonadas de residuos mineros*. Madrid, Spain.: Ministerio para la Transición Ecológica.
- ASGMI (Asociación de Servicios de Geología y Minería Iberoamericanos) (2010). Conocimiento y percepciones acerca de los pasivos ambientales mineros (PAM)

en países miembros de la Asociación de Servicios de Geología y Minería Iberoamericanos (ASGMI). Grupo de Expertos en Pasivos Ambientales Mineros de ASGMI. 2010. 20p

ATSDR (Agency for toxic substance and disease registry) *Minimal Risk Levels for Hazardous Substances*. (2014).

<https://www.cdc.gov/TSP/MRLS/mrlsListing.aspx>

Benhamed, S., Guardiola, F. A., Martínez, S., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., Mars, M., & Esteban, M. A. (2016). Exposure of the gilthead seabream (*Sparus aurata*) to sediments contaminated with heavy metals down-regulates the gene expression of stress biomarkers. *Toxicology Reports*, 3, 364-372.

<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.02.006>

BenHamed, S., Guardiola, F., Cuesta, A., Martínez, S., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., & Esteban, M. Á. (2017). Head kidney, liver and skin histopathology and gene expression in gilthead seabream (*Sparus aurata* L.) exposed to highly polluted marine sediments from Portman bay (Spain). *Chemosphere (Oxford)*, 174, 563-571. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.009>

Bourg, A. C. (1995). Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. En *Heavy metals: problems and solutions* (pp. 19-31). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements* (p. 333pp).

Castillo, S., de la Rosa, Jesús D., Sánchez de la Campa, Ana M., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J. C., González, I., & Romero, A. (2013). Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *The Science of the Total Environment*, 449, 363-372.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.076>

CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act) (1980) <https://www.epa.gov/superfund/superfund-cercla-overview>

COM (2000) 664 final COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN La seguridad de la minería: informe de seguimiento de los últimos accidentes ocurridos en el sector

- Comisión Europea (CE) (1999). Hacia una estrategia europea para la gestión integrada de las zonas costeras Principios generales y opciones políticas Luxemburgo: Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas 32 pp. ISBN 92-828-6460-X
- Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. 1999. *Criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación*. Resumen. Junta de Andalucía.
- De Miguel, Eduardo & Arranz-González, Julio & Cala, V. & Chacón, E. & Gallego, E. & Alberruche, Esther & Alonso, C. & Canteli, Paula & Palacios, I. (2002). Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid.
- Department Mineral Resources (2009). The National Strategy for the Management of Derelict and Ownerless Mines in South Africa. Department of Mineral Resources. Republic of South Africa. 30 pp.
- Department of Energy, Mines, Industry, Regulation and safety(2015).*Abandoned Mines Program(AMP)*(2015).Australia.<https://www.dmp.wa.gov.au/Geological-Survey/Abandoned-Mines-Program-29296.aspx>
- 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. *Journal of Soils and Sediments*, 18(2), 380-390.<https://doi.org/10.1007/s11368-016-1547-6>
- Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2006, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas.  
<http://data.europa.eu/eli/dir/2006/21/oj>
- Dong, Z., Liu, Y., Duan, L., Bekele, D., & Naidu, R. (2015). Uncertainties in human health risk assessment of environmental contaminants: A review and perspective. *Environment International*, 85, 120-132.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.008>
- Dorne, J. C. M., Kass, G. E. N., Bordajandi, L. R., Amzal, B., Bertelsen, U., Castoldi, A. F., Heppner, C., Eskola, M., Fabiansson, S., Ferrari, P., Scaravelli, E., Dogliotti, E., Fuerst, P., Boobis, A. R., & Verger, P. (2011). Human risk assessment of heavy

- metals: Principles and applications. *Metal Ions in Life Sciences*, 8, 27-60.  
<https://doi.org/10.1039/978184973211600027>
- Dybowska, A., Farago, M., Valsami-Jones, E., & Thornton, I. (2006). Remediation strategies for historical mining and smelting sites. *Science Progress (1916)*, 89(2), 71-138. <https://doi.org/10.3184/003685006783238344>
- Edmondson, J. C. (1989). Mining in the later roman empire and beyond: Continuity or disruption? *The Journal of Roman Studies*, 79, 84-102.  
<https://doi.org/10.2307/301182>
- Ehlers, L. J., & Luthy, R. G. (2003). Contaminant bioavailability in soil and sediment. *Environmental Science & Technology*, 37(15), 295A-302A.  
<https://doi.org/10.1021/es032524f>
- enHealth guidance (2012) *Guidelines for assessing human health risks from environmental hazards*. Disponible en: <http://www.health.gov.au/>
- Fernández-Caliani, J. C., Barba-Brioso, C., González, I., & Galán, E. (2009). Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian pyrite belt (southwest Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1-4), 211-226.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-008-9905-7>
- Fernández-Landero, S., Fernández-Caliani, J. C., Giráldez, M. I., Morales, E., Barba-Brioso, C., & González, I. (2023). Soil contaminated with hazardous waste materials at Rio Tinto mine (Spain) is a persistent secondary source of acid and heavy metals to the environment. *Minerals (Basel)*, 13(4), 456.  
<https://doi.org/10.3390/min13040456>
- Fernández-Landero, S., Giráldez, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Cinta Barba-Brioso, González Díez, I. (2023). Concentración y especiación de elementos traza en el agua de poro de suelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos. *MACLA N° 27*, 45–46.
- Forstner, U. (1995). Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem. *Metal speciation and contamination of soil*, 1-33.
- Galán, E., Gómez Ariza, j. l., González, I., Fernández-Caliani, J. C., Morales, E., & Giraldez, I. (2003). Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted

- by acid mine drainage in the Iberian pyrite belt. *Applied Geochemistry*, 18(3), 409-421. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(02\)00092-6](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(02)00092-6)
- Galán, E., Fernández-Caliani, J. C., González, I., Aparicio, P., & Romero, A. (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. application to soils of South–West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(3), 89-106. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.01.001>
- Galán, E., González, I., Romero, A., & Aparicio, P. (2014). methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. application to a case study. *Journal of Soils and Sediments*, 14(4), 810-818. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0784-1>
- Galán, E., Romero-Baena, A. J., Aparicio, P., & González, I. (2019). A methodological approach for the evaluation of soil pollution by potentially toxic trace elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 203, 96-107 <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.04.005>
- García-Lorenzo, M.L. (2009). Evaluación de la contaminación por vía hídrica de elementos traza en áreas con influencia de actividades minero-metalúrgicas. Aplicación a la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Tesis Doctoral Universidad de Murcia.
- García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., & Molina-Ruiz, J. (2012). Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 23-35. <https://doi:10.1016/j.gexplo.2011.07.001>
- García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., Molina-Ruiz, J., & Martínez-Sánchez, M. J. (2014). Mobility indices for the assessment of metal contamination in soils affected by old mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, 117-129. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.06.012>
- García-Lorenzo, M. L., Marimón, J., Navarro-Hervás, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., & Molina-Ruiz, J. (2016). Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(7), 6014-6023.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5337-2>

- García-Rizo, C., Martínez-Sánchez, J., & Pérez-Sirvent, C. (1999). Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate. *Chemosphere*, 39(2), 209-227.
- González-Díez, I., López-Pérez, M. D. L. R., & Romero-Baena, A. J. (2008). Problemática de suelos afectados por explotaciones de sulfuros. *Macla*, 10, 61–76.
- Guzmán-Martínez, F. (2022). *Evaluación de la peligrosidad de los elementos potencialmente tóxicos presentes en los residuos mineros abandonados* Universidad Politécnica de Madrid <https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.71891>.
- Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Bech, J., & Pérez-Sirvent, C. (2021). Phytoremediation of potentially toxic elements using constructed wetlands in coastal areas with a mining influence. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(4), 1385-1400. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00843-z>
- ICWFAG (Inventory of Closed Waste Facilities Ad-hoc Group). 2010. Guidance Document for a Risk-based Pre-selection Protocol for the Inventory of Closed Waste Facilities. Draft 02. 36 p.
- IHOBE, S. A., (1994). Guía metodológica de investigación de la contaminación del suelo. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz. Disponible en:  
[https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/investigacion\\_cont\\_suelo/es\\_doc/adjuntos/01.pdf](https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/investigacion_cont_suelo/es_doc/adjuntos/01.pdf)
- ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale)(2013) *Gerarchizzazione dei siti minerari censiti*. [www.isprambiente.gov.it](http://www.isprambiente.gov.it)
- Junta de Andalucía (2017). *Guía de evaluación de riesgos para la salud humana en suelos potencialmente contaminados*  
[https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal\\_web/web/participa/opin\\_a\\_participa/planes/drsc\\_03.pdf](https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/web/participa/opin_a_participa/planes/drsc_03.pdf)

Junta de Residuos de Cataluña (2009). Determinación de niveles de fondo y de referencia de elementos traza en los suelos de Cataluña.

<https://residus.gencat.cat/es/lagencia/publicacions/sols>

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H., (1992). Trace elements in soils and plants. 2nd edn. Boca Raton, CRC Press.

Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In *Heavy metals: problems and solutions* (pp. 3-18). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Koch, I., Reimer, K., 2012. Bioaccessibility extractions for contaminant risk assessments. In: *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, pp. 487e507

Kong, I.C., Bitton, G. (2003). Correlation between heavy metal toxicity and metal fractions of contaminated soils in Korea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(3), 557-565. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-0022-4>

Kördel, W., Bernhardt, C., Derz, K., Hund-Rinke, K., Harmsen, J., Peijnenburg, W., Comans, R., & Terytze, K. (2013). Incorporating availability/bioavailability in risk assessment and decision making of polluted sites, using Germany as an example. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 854-862.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.017>

Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Megharaj, M., Mayilswami, S., & Lee, Y. B. (2017). Risk-based remediation of polluted sites: A critical perspective. *Chemosphere (Oxford)*, 186, 607-615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.043>

Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. Boletín oficial del Estado. N° 85 de 9 de abril de 2022.

<https://www.boe.es/eli/es/l/2022/04/08/7/con>

Link, T. E., Ruby, M. V., Davis, A., & Nicholson, A. D. (1994). Soil lead mineralogy by microprobe: An interlaboratory comparison. *Environmental Science & Technology*, 28(5), 985-988. <https://doi.org/10.1021/es00054a035>

- Liu, J., Zheng, Q., Pei, S., Li, J., Ma, L., Zhang, L., Niu, J., & Tian, T. (2024). Ecological and health risk assessment of heavy metals in agricultural soils from northern China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(1), 99-99.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-023-12255-w>
- Logan, T. J. (2000). Soils and Environmental Quality. En: Handbook of Soil Science. Ed. Sumner, M. E. CRC Press.
- López Sánchez, J. (2014). *Estudio geoquímico de elementos traza en suelos de la Región de Murcia y detección de anomalías/contaminación* Tesis Doctoral. Universidad de Murcia
- López, M., González, I., & Romero, A. (2008). Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian pyrite belt, SW Spain). *Environmental Geology (Berlin)*, 54(4), 805. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0864-x>
- Macklin, M. G., Thomas, C. J., Mudbhatkal, A., Brewer, P. A., Hudson-Edwards, K. A., Lewin, J., Scussolini, P., Eilander, D., Lechner, A., Owen, J., Bird, G., Kemp, D., & Mangalaa, K. R. (2023). Impacts of metal mining on river systems: A global assessment. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, 381(6664), 1345-1350. <https://doi.org/10.1126/science.adg6704>
- Martínez López, S., 2010. El arsénico en suelos con influencia minera en ambientes semiáridos. Tesis Doctoral. Facultad de Química. Universidad de Murcia.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., Bech, J., del Carmen Gómez Martínez, Maria, & García-Fernández, A. J. (2014). Screening of wild plants for use in the phytoremediation of mining-influenced soils containing arsenic in semiarid environments. *Journal of Soils and Sediments*, 14(4), 794-809. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0836-6>
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M. J., Gómez-Martínez, M.C., & Pérez-Sirvent, C. (2020). Assessment of the risk associated with mining-derived arsenic inputs in a lagoon system. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(8), 2439-2450. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00385-5>
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M. J., Gómez-Martínez, M.C. & Pérez-Sirvent, C. (2020). Arsenic zoning in a coastal area of the mediterranean sea as a base for

- management and recovery of areas contaminated by old mining activities. *Applied Clay Science*, 199, 105881. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105881>
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M. J., & Pérez-Sirvent, C. (2021). Do old mining areas represent an environmental problem and health risk? A critical discussion through a particular case. *Minerals*, 11(6), 594.  
<https://doi.org/10.3390/min11060594>
- Martínez-López, S., Andreo-Martínez, P., Pérez-Sirvent, C., & Martínez Sánchez, M. J. (2022). Mineralogía y dinámica del arsénico en suelos de mina. *Afinidad*, 79(595), 255-263. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/397490>.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., (2007). *Niveles de fondo y Niveles Genéricos de Referencia de Metales Pesados en la Región de Murcia*. Murcia: Comunidad Autónoma Región de Murcia y Universidad de Murcia. 341 pp.
- Martínez-Sánchez, M. J., Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García-Lorenzo, M. L., & Bech, J. (2008). Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, western mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2), 171-182.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.006>
- Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., García-Lorenzo, M. L., Martínez-Martínez, L. B., & Pérez-Sirvent, C. (2011). Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities. *Geoderma*, 160(3), 535-541.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.11.001>
- Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., & Bech, J. (2012). Trace element accumulation in plants from an aridic area affected by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 8-12.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.01.007>
- Martínez-Sánchez, M. J., & Pérez-Sirvent, C. (2013). Diagnóstico y recuperación de la contaminación del suelo en Portmán- Sierra minera. En Universidad de Murcia. Servicio de publicaciones (Ed.), *Portmán: De el Portus Magnus del Mediterráneo occidental a la bahía aterrada*. (pp. 1–31).
- Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L. B., & Pérez-Sirvent, C. (2013). Importance of the oral arsenic bioaccessibility factor for characterising

the risk associated with soil ingestion in a mining-influenced zone. *Journal of Environmental Management*, 116, 10-17.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.009>

Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., González, E., Pérez-Espinosa, V., Martínez-López, S., Hernández, C., Molina, J., & Martínez, L. B. (2014). Critical zone remediation by using environmental geoengineering projects. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 392-398.

<https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.070>

Martínez Sánchez, M.J., García Lorenzo, M.L., Martínez López, S., Martínez Martínez, L.B., Hernández Pérez, C. & Pérez Sirvent, C. (2015). El análisis de riesgos para la salud humana, en el paradigma de la gestión de suelos contaminados: El caso de la Bahía de Portmán. *Revista De Salud Ambiental*, 15(2)

Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., Martínez-López, S., Bech, J., Hernández, C., Martínez, L. B., & Molina, J. (2017). Chapter 13 - Ecoefficient in situ technologies for the remediation of sites affected by old mining activities: The case of Portman Bay. *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils* (pp. 355-373). Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00013-X>

Mayes, W. M., Johnston, D., Potter, H. A. B., & Jarvis, A. P. (2009). A national strategy for identification, prioritisation and management of pollution from abandoned non-coal mine sites in England and Wales. I. *The Science of the Total Environment*, 407(21), 5435-5447.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.019>

Means, B. (1989). Risk-assessment guidance for superfund. Volume 1. Human health evaluation manual. Part A. Interim report (Final) (No. PB-90-155581/XAB; EPA-540/1-89/002). Environmental Protection Agency, Washington, DC (USA). Office of Solid Waste and Emergency Response.

(MITERD) Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (2022). Inventario de instalaciones de residuos mineros clausuradas y peligrosas en España. Disponible en: [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/energia/files-1/mineria/Mineria/Documents/inventario\\_IRM\\_clausuradas-peligrosas.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/energia/files-1/mineria/Mineria/Documents/inventario_IRM_clausuradas-peligrosas.pdf)

- Naidu, R., Krishnamurti, G. S. R., Bolan, N. S., Wenzel, W., & Megharaj, M. (2001). Heavy metal interactions in soils and implications for soil microbial biodiversity. En *Metals in the Environment* (pp. 421-452). CRC Press.
- Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P. J., & Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical exploration*, 96(2-3), 183-193.
- Navarro-Hervás, C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., & Molina, J. (2012). Weathering processes in waste materials from a mining area in a semiarid zone. *Applied Geochemistry*, 27(10), 1991-2000.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.05.007>
- Navas, A., & Machín, J. (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): Controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17(8), 961-973.  
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00006-9)
- NCSP (Northern Contaminated sites Program) (2021) Evaluation of the Northern Contaminated Sites.  
<https://www.rcaanc-cirnac.gc.ca/eng/1628251791387/1628251815257>
- NOAMI (National Orphan/Abandoned Mine Initiative) (2002). Inventory of orphaned/abandoned mines. [https://noami.org/intro\\_e.php](https://noami.org/intro_e.php)
- NRC (National Research Council), (1983). *Risk assessment in the federal government: managing the process*. Division on Earth, Life Studies, Commission on Life Sciences, & Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health.
- NRC (National Research Council). 2003. *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. Washington, DC National Academy Press.
- Ohiagu, F. & Chikezie, P. & Chinazaekpere, A. & Chikezie, C. (2022). Human exposure to heavy metals: toxicity mechanisms and health implications. *Material Sci & Eng*. 2022;6(2):78-87. <https://10.15406/mseij.2022.06.00183>
- OMS&FAO (Organización Mundial de la Salud & Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.) (2011). Guía FAO/OMS para la aplicación

- de principios y procedimientos de análisis de riesgos en situaciones de emergencia relativas a la inocuidad de los alimentos. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. <https://iris.who.int/handle/10665/78042>
- Orden Ministerial de 26 de abril de 2000 por la que se aprueba la Instrucción Técnica Complementaria 08.02.01 del capítulo XII del Reglamento General de Normas Básicas de Seguridad Minera "Depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas". Boletín oficial del Estado, 111, de 9 de mayo de 2000. [https://www.boe.es/eli/es/o/2000/04/26/\(3\)](https://www.boe.es/eli/es/o/2000/04/26/(3))
- Organización Mundial de la Salud y Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Guía FAO/OMS para la aplicación de principios y procedimientos de análisis de riesgos en situaciones de emergencia relativas a la inocuidad de los alimentos.
- Pérez-Ruzafa, A., Dezileau, L., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., Pérez-Marcos, M., von Grafenstein, U., & Marcos, C. (2023). Long-term sediment records reveal over three thousand years of heavy metal inputs in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain). *The Science of the Total Environment*, 902, 166417-166417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166417>
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, J., & García-Rizo, C. (1999). Lead mobilization in calcareous agricultural soils. *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose*
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., & Sánchez, A. (2003). The role of low-quality irrigation water in the desertification of semi-arid zones in Murcia, SE Spain. *Geoderma*, 113(1), 109-125. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00334-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00334-8)
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., Martínez-Sánchez, M. J., Navarro, M. C., Marimón, J., & Bech, J. (2007). Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, 33(4), 502-504. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.003>
- Pérez-Sirvent, C., Martínez Sánchez, M. J., García Lorenzo, M. D. L. L., & Bech, J. (2008). Uptake of Cd and Pb by natural vegetation in soils polluted by mining activities. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 1666-1671.

- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., & Hernández-Córdoba, M. (2011). Antimony distribution in soils and plants near an abandoned mining site. *Microchemical Journal*, *97*(1), 52-56.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.009>
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., Bech, J., & Bolan, N. (2012). Distribution and bioaccumulation of arsenic and antimony in *Dittrichia viscosa* growing in mining-affected semiarid soils in southeast Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, *123*, 128-135.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.002>
- Pérez-Sirvent, C., Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., & Bech, J. (2016). Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *Journal of Soils and Sediments*, *16*(4), 1238-1252. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1141-3>
- Pérez-Sirvent, C., Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., & Bech, J. (2017). Metal uptake by wetland plants: Implications for phytoremediation and restoration. *Journal of Soils and Sediments*, *17*(5), 1384-1393. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1520-4>
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Martínez-López, S., Hernández, C., Martínez, L. B., Molina, J., & Bech, J. (2017). Chapter 11 - Proposals for the remediation of soils affected by mining activities in southeast Spain. *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils* (pp. 297-328). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00011-6>
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L., Hernández-Pérez, C., & Martínez-Sánchez, M. J. (2018). Assessment of potentially toxic element contamination in soils from Portman bay (SE, Spain). *Journal of Soils and Sediments*, *18*(6), 2248-2258.  
<https://doi.org/10.1007/s11368-017-1756-7>
- Real Decreto 2994/1982, de 15 de octubre, sobre restauración del espacio natural afectado por actividades mineras. Boletín oficial del Estado, 274, de 15 de noviembre de 1982. <https://www.boe.es/eli/es/rd/1982/10/15/2994>
- 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. Boletín oficial del estado,15, de 18 de enero de 2005. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2005-895>
- Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. Boletín oficial del Estado,143, de 13 de junio de 2009. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2009/06/12/975>.
- Real Decreto 646/2020, de 7 de julio, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Boletín oficial del Estado,187. De 8 de julio de 2020. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2020/07/07/646>
- Richardson, G. M., Bright, D. A., & Dodd, M. (2006). Do current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? II: Oral bioaccessibility of contaminants in soil. *Human and Ecological Risk Assessment*,12(3), 606-616. <https://doi.org/10.1080/10807030600561824>
- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., & Ashmore, M. R. (1998). Factors influencing metal bioavailability in soils: Preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(2), 61-75. <https://doi.org/10.3184/095422998782775835>
- Romero, A., González, I., López, M., Galán, E. & González, F. (2010). Spatial distribution of trace elements and risk assessment in agricultural soils affected by sulphide exploitation in Riotinto (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Geophysical Research Abstracts*. 2010. Vol: 12. Pág. 9833-9833.
- Romero, A., González, I., & Galán, E. (2011). Stream water geochemistry from mine wastes in Peña de Hierro, Riotinto area, SW Spain: A case of extreme acid mine drainage. *Environmental Earth Sciences*, 62(3), 645-656. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0554-y>
- Romero, A., González, I., & Galán, E. (2012). Trace elements absorption by citrus in a heavily polluted mining site. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.11.005>
- Romero Baena, A.J., Fernández del Baño I. M., González Díez I., Galán Huertos E. (2014). *Especiación Químico-Mineralógica de As en Residuos Ricos en Pirita. Macla n°19*

- Romero, A., González, I., Martín, J. M., Vázquez, M. A., & Ortiz, P. (2015). Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(2), 273-286. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9645-0>
- Romero-Baena, A. J., González, I., & Galán, E. (2018). Soil pollution by mining activities in Andalusia (South Spain)—the role of mineralogy and geochemistry in three case studies. *Journal of Soils and Sediments*, 18(6), 2231-2247. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1898-7>
- Romero-Baena, A. J., Barba-Brioso, C., Ross, A., González, I., & Aparicio, P. (2021). Mobility of potentially toxic elements in family garden soils of the Rio Tinto mining area. *Applied Clay Science*, 203, 105999. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105999>
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W., & Exponent Environmental Group, Boulder, CO (US). (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3697-3705. <https://doi.org/10.1021/es990479z>
- Sahuquillo, A., Rigol, A., & Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*, 22(3), 152-159. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00303-0)
- SAIEA (Southern African Institute for Environmental Assessment) (2010). Risk Assessment Handbook for shut down and abandoned mine sites in Namibia. BGR. GSN Technical Cooperation Project, Windhoek, Namibia.
- Sánchez de la Campa, A. M., González Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Fernández Caliani, J. C., Sánchez-Rodas, D.A., Romero, A., González Díez, I., De la Rosa Díaz, J. (2015). Evaluación del Fondo Geoquímico y Contribución de Fuentes de PM10 en el Distrito Minero de Riotinto. *Macla nº20*, 133–134.
- Santos Oliveira, J.M., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M.J., Daniel, F.S., Martins, L. e Machado Leite, M.R. 2002. Diagnóstico ambiental das

- principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas*. Lisboa, 39(2): 67-85.
- SERNAGEOMIN-BGR. (Servicio Nacional de Geología y Minería- Instituto federal de Geociencia y Recursos naturales de la república federal de Alemania) (2008). Manual de evaluación de riesgos de faenas mineras abandonadas o paralizadas (FMA/P). Golder Associates para SERNAGEOMIN-BGR
- Serrano Castro, R (2022). Zona Costera: Una Visión de Derecho Comparado. *Human Review. International Humanities Review / Revista Internacional de Humanidades* 11 (4):1-14.
- Siebe, C., Levin, M. J., & Morel, J. (2018). Preface. *Journal of Soils and Sediments*, 18(2), 333-335. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1747-8>
- Stanley, G., Gallagher, V., Ní Mhairtín, F., Brogan, J., Lally, P., Doyle, E., & Farrell, L. (2009). Historic mine sites–inventory and risk classification. Environmental Protection Agency and the Geological Society of Ireland: Dublin, Ireland.
- Stewart, A., & Hursthouse, A. (2018). Environment and human health: The challenge of uncertainty in risk assessment. *Geosciences (Basel)*, 8(1), 24. <https://doi.org/10.3390/geosciences8010024>
- Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) no 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part I, II (1996). *Office for Official Publications of the European Communities*.
- Traina, S. M., y Laperche, V. 1999. “Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments”. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96, pp. 3365-3371.
- U.S. EPA. Guidelines for Exposure Assessment (1992). U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC, EPA/600/Z-92/001, 1992. [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=15263](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=15263)
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1996). *Soil Screening guidance: Technical background*. Office of Solid Waste and Emergency Response Washington, DC 20460 EPA/540/R95/128. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=100025LM.txt>

- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1996). *Soil Screening Guidance: User's Guide*. Office of Solid Waste and Emergency Response Washington, DC 20460. EPA/540/R-96/018.  
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=100027WI.txt>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. (2000). *Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*. En: <https://sempub.epa.gov/work/HQ/134487.pdf>
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (2001) *Risk characterization handbook*. Science Policy Council U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460. EPA/100/B-00/002. <https://www.epa.gov/risk/risk-characterization-handbook>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2006) A framework for assessing health risks of environmental exposures to children. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-05/093F. Available from the National Technical Information Service, Springfield, VA, <http://www.epa.gov/ncea>.
- U.S. EPA. Highlights of the Child-Specific Exposure Factors Handbook (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-08/135, 2009. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=200445>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2011a) Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-09/052F. Disponible en The National Technical Information Service, Springfield, VA, y online en: <http://www.epa.gov/ncea/efh>.
- U.S. EPA. Exposure Factors Handbook Chapter 6 -Inhalation rates. (2011b) Edition (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/052F, 2011. <https://www.epa.gov/expobox/exposure-factors-handbook-chapter-6>
- U.S. EPA. Exposure Factors Handbook Chapter 5 (Update)(2017): Soil and Dust Ingestion. U.S. EPA Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/R-17/384F,2017.  
<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=337521>

- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2012) Standard Operating Procedure for an *In Vitro* Bioaccessibility Assay for Lead in Soil. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC; EPA 9200.2-86.  
<https://semspub.epa.gov/work/HQ/174533.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2014). Framework for Human Health Risk Assessment to Inform Decision Making. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part>
- U.S. EPA. Exposure Factors Handbook Chapter 5 (2017): Soil and Dust Ingestion. U.S. EPA Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/R-17/384F, 2017. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P100TTX4.txt>
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (2019). *Guidelines for Human Exposure Assessment*. (EPA/100/B-19/001). Washington, D.C.: Risk Assessment Forum, U.S. EPA. <https://www.epa.gov/risk/guidelines-human-exposure-assessment>
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2022b. Human Health Risk Assessment. <https://www.epa.gov/risk/human-health-risk-assessment>.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (Last updated on January 2 2024). *Series Obtaining and Using Exposure Factor Data EXA 406*.  
<https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tutorials>
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (Última actualización en enero de 2024). *Monitoring and Modelling Strategies. Exposure Assessment Tutorials Risk Assessment Training and Experience (RATE)*.  
<https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tutorials>
- Veiga-del-Baño, J. M., Martínez-López, S., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., & Andreo-Martínez, P. (2023). Optimisation of the chemical immobilisation by limestone filler of heavy metals and metalloids in contaminated soils via response surface methodology (RSM). *Minerals Engineering*, 201, 108211. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108211>
- Venkateswarlu, K., Nirola, R., Kuppusamy, S., Thavamani, P., Naidu, R., & Megharaj, M. (2016). Abandoned metalliferous mines: Ecological impacts and potential approaches for reclamation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 15(2), 327-354. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9398-6>

- Vidal, J. (2002). Evaluación de los principales procesos de degradación de los Fluvisoles Calcáricos de la Huerta de Murcia. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Vidal, J., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., & Navarro, M. C. (2004). Origin and behaviour of heavy metals in agricultural calcareic fluvisols in semiarid conditions. *Geoderma*, 121(3-4), 257-270.
- Yang, S., Sun, L., Sun, Y., Song, K., Qin, Q., Zhu, Z., & Xue, Y. (2023). Towards an integrated health risk assessment framework of soil heavy metals pollution: Theoretical basis, conceptual model, and perspectives. *Environmental Pollution* (1987), 316, 120596-120596. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120596>
- Yu, J., Liu, X., Yang, B., Li, X., Wang, P., Yuan, B., Wang, M., Liang, T., Shi, P., Li, R., Cheng, H., & Li, F. (2024). Major influencing factors identification and probabilistic health risk assessment of soil potentially toxic elements pollution in coal and metal mines across China: A systematic review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 274, 116231-16231. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116231>
- Zhang, S., Han, Y., Peng, J., Chen, Y., Zhan, L., & Li, J. (2023). Human health risk assessment for contaminated sites: A retrospective review. *Environment International*, 171, 107700-107700. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107700>
- Zou, H., & Ren, B. (2023). Analyzing topsoil heavy metal pollution sources and ecological risks around antimony mine waste sites by a joint methodology. *Ecological Indicators*, 154, 110761. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2023.110761>