

Capítulo 12. Influencia de los residuos mineros de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión en la evolución de los sedimentos de la laguna costera Mar Menor

Chapter 12. The Influence of Mining Waste from the Sierra Minera (Cartagena-La Unión) on the Evolution of Sediments in the Mar Menor Coastal Lagoon

Ana Muñoz-Vera y Gregorio García

Área de Edafología y Química Agrícola. Dpto. Ciencia y Tecnología Agraria

Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT). Paseo Alfonso XIII, 48, E-30203 Cartagena.

Tf.: +34 968 325755; +34 968 338815; Fax: +34 968 325433; Correo electrónico de contacto: amv.tana@gmail.com; gregorio.garcia@upct.es

- 12.1. Introducción
- 12.2. Material y métodos
 - 12.2.1 Área de estudio
 - 12.2.2. Muestreo de sedimentos
 - 12.2.3. Caracterización del tamaño de partícula
 - 12.2.4. Mineralogía de los sedimentos
 - 12.2.5. Geoquímica de los sedimentos
 - 12.2.6. Materia orgánica
- 12.3. Resultados y discusión
 - 12.3.1. Variación temporal del tamaño de partícula
 - 12.3.2. Evolución de la mineralogía de los sedimentos
 - 12.3.3. Evolución de la geoquímica de los sedimentos
 - 12.3.4. Variación histórica de la materia orgánica
- 12.4. Conclusiones
- 12.5. Agradecimientos
- 12.6. Bibliografía

Resumen

El distrito minero de Cartagena-La Unión se encuentra situado junto al Mar Menor (SE, España), una de las mayores lagunas costeras mediterráneas. Aunque la actividad minera se detuvo hace varias décadas, los residuos mineros siguen entrando en la laguna, especialmente durante episodios de lluvias torrenciales, a través de ríos estacionales, localmente llamados “ramblas”. Esta entrada de residuos mineros puede llegar a afectar negativamente a los ecosistemas y sus comunidades. El objetivo del presente estudio fue examinar la influencia de la actividad minera metálica en la composición de los sedimentos del Mar Menor, realizando un estudio evolutivo de dichos sedimentos mediante una caracterización integral de la granulometría, mineralogía, geoquímica y la materia orgánica de los fondos de esta laguna costera, a lo largo del espacio y del tiempo. Como resultado se obtuvo que la dinámica de sedimentación ha influenciado claramente el tamaño de partícula predominante en cada área de la laguna costera, determinando la existencia de zonas de arrastre, transporte y sedimentación. La distribución de minerales, elementos y materia orgánica, también está determinada por esta dinámica de sedimentación.

Abstract

The Cartagena-La Unión mining district is located close to the Mar Menor (SE Spain), one of the largest coastal lagoons in the Mediterranean Sea. Although no mining has been done for several decades mining waste continues to find its way into the lagoon, especially during periods of torrential rain, carried by flash floods that run along seasonal rivers or wadis. This input of mining waste can have a negative impact on the lagoon's ecosystems and communities, and the purpose of this study was to evaluate the influence of metal ore mining on the composition of the sediments in the Mar Menor. The evolution of these sediments was studied by carrying out a comprehensive spatiotemporal characterization of the particle size distribution, mineralogy, geochemistry and organic matter of the seabed of this coastal lagoon. Results reveal that sedimentation dynamics has had a marked influence on predominant particle size in each area, determining the existence of clearly differentiated carryover, transport and sedimentation zones. The distribution of minerals, elements and organic material is also determined by the sedimentation dynamics in question.

12.1. Introducción

Las lagunas costeras son cuerpos de agua relativamente cerrados que, debido a su proximidad al medio terrestre, son vulnerables a los impactos humanos (Hodgkin, 1994; Reizopoulou *et al.*, 1996; Fujita *et al.*, 2014). Por lo tanto, las características medioambientales estarán condicionadas por su entorno inmediato, que determinarán la composición mineralógica de los sedimentos, la calidad de sus aguas y el nivel de contaminación de los organismos que viven en el interior.

A pesar de su importancia, estas lagunas se encuentran entre los ambientes de agua más vulnerables en el mundo, pudiendo considerarse como ecosistemas estresados debido a las presiones antropogénicas (minería, industria, turismo, agricultura, desarrollo urbano) que conducen a cambios en su salud ambiental (Vasconcelos *et al.*, 2007; Courrat *et al.*, 2009).

La actividad minera puede afectar negativamente a los ecosistemas a través de la alteración o pérdida de hábitats, entradas de contaminantes, pérdida de material alóctono y cambios en la disponibilidad de alimentos (Sanger *et al.*, 2004; Bilkovic y Roggero, 2008). Con respecto a esto, la composición de sedimentos puede diferir significativamente con la distancia a las zonas mineras vecinas (García & Muñoz-Vera, 2015). Esto da como resultado la generación de diferentes sedimentos mineralógicos dentro de la laguna costera de acuerdo con un gradiente de distancia a las zonas mineras, lo que puede producir una contaminación específica de agua y sedimentos, así como una composición específica de la flora y la fauna (Bilkovic y Roggero, 2008).

Los metales pesados y metaloides pueden ser tóxicos en altas concentraciones y pueden afectar a los organismos acuáticos, así como a la salud humana (Nor, 1987; Timmermans, 1992; Silva *et al.*, 2000; Kumar Das *et al.*, 2008; Muñoz-Vera *et al.*, 2015). Estos elementos suelen tener una distribución dinámica y tanto el comportamiento en los sedimentos de la laguna como su origen pueden ser naturales o antropogénicos (Kouassi *et al.*, 2015). El alto contenido de metales en la fauna y flora de las lagunas puede llegar a producir un importante impacto en la salud humana (Wright y Mason, 1999; Abdallah y Mohamed, 2015; Kouassi *et al.*, 2015). Por esta razón, la calidad de los sedimentos y la evaluación de la mineralogía en zonas lagunares costeras pueden ser temas de interés para estos ecosistemas.

A la luz de lo anterior, el objetivo del presente estudio fue examinar la evolución de la influencia de la zona minera de la sierra de Cartagena-La Unión sobre la composición de los sedimentos de la laguna costera del Mar Menor, así como discutir las posibles causas y los mecanismos de la redistribución de sedimentos. Estos residuos se han ido depositando en el fondo de la laguna, en la medida en que la propia laguna llegó a ser considerada como un yacimiento minero (Simonneau, 1973). Estos desechos mineros fueron depositados inicialmente en la cuenca sur de la laguna, aunque las corrientes marinas y otros factores como el viento, la salinidad o la temperatura pueden haber generado una redistribución de los mismos. Nuestra hipótesis fue que la distribución de los sedimentos marinos no eran uniformes en los fondos de la laguna, y se esperaba que el tamaño de partícula de los sedimentos, la mineralogía y la geoquímica difirieran a lo largo del tiempo y entre diferentes áreas dentro de este ecosistema.

12.2. Material y métodos

12.2.1 Área de estudio

Este estudio se realiza en el Mar Menor, una de las mayores lagunas costeras en el Mar Mediterráneo, situado en el sudeste de la Península Ibérica, España (Figura 12.1).

El Mar Menor es una laguna costera hipersalina de 135,5 km², con una longitud máxima de 21 km y una anchura media de unos 14 km, con una profundidad media de 4,5 metros y un máximo de 7 m (Martínez-Álvarez *et al.*, 2011). Está separada del Mar Mediterráneo por una barra de arena llamada La Manga, que tiene hasta cinco canales estrechos que conectan con el mar abierto. La laguna muestra un rango de salinidad de 39-45 ppt y la temperatura varía de 10 °C en invierno a 32 °C en verano (Pérez-Ruzafa *et al.*, 2005). Su costa está densamente poblada, soportando una gran afluencia turística durante los meses de verano de cerca de medio millón de personas.

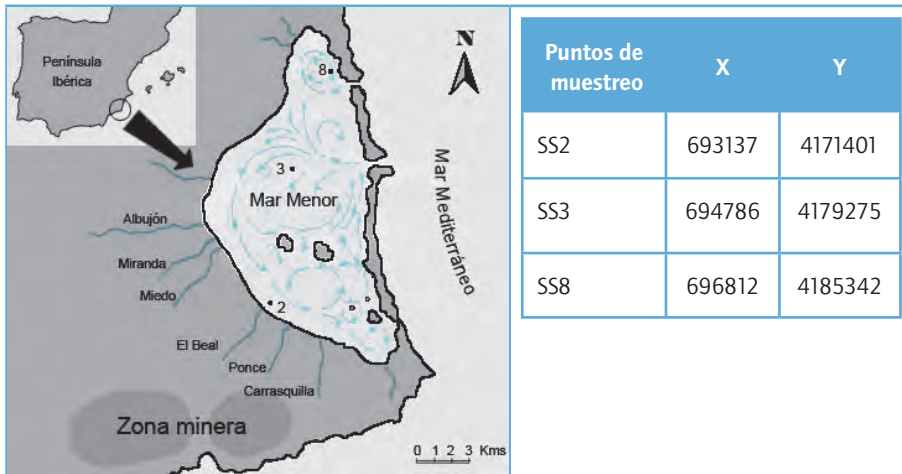


Figura 12.1. Localización, a la izquierda, de la laguna del Mar Menor, sistema interno de corrientes (adaptado de Díaz del Río & Somoza, 1993, y Bautista *et al.*, 2007) y diferentes estaciones de muestreo. Tabla de coordenadas, a la derecha, presentadas en UTM ETRS89 para las distintas estaciones de muestreo (SS2, SS3 y SS8); X = longitud, Y = latitud.

El distrito minero de Cartagena-La Unión se encuentra al sur de la laguna (Figura 12.1), y pertenece a la parte oriental de la cordillera Bética. Se han encontrado actividades mineras en esta zona fechadas de hace muchos siglos, pertenecientes a civilizaciones antiguas, incluyendo íberos, fenicios, cartagineses y romanos. En ese momento se extraía principalmente oro, plata, plomo, zinc, hierro y cobre (Oen *et al.*, 1975). La minería en Cartagena revivió en el siglo XIX, con el inicio de la minería subterránea a través de explotaciones minifundistas. El distrito minero de Cartagena-La Unión vuelve a finales de siglo XIX como uno de los mayores productores de plomo (Vilar y Egea, 1990). En 1957 la minería “a cielo abierto” comenzó con la apertura de la cantera Emilia (Vilar *et al.*, 1991), teniendo en cuenta la fecha de 1968 como el fin de la

minería subterránea para dar paso a la minería “a cielo abierto”, aunque algunas minas aisladas siguieron apenas subsistiendo. Esta actividad prolongada ha causado un impacto muy visual en la zona debido a la presencia de numerosas acumulaciones de residuos de minería. Entre 1957 y 1987 se movilizaron más de 360 millones de toneladas de rocas. La minería cesó en 1991 debido a las presiones económicas, ambientales y sociales (García, 2004).

Los sedimentos del Mar Menor presentan altas concentraciones de metales pesados debido a las antiguas actividades mineras cerca de la laguna (Simonneau, 1973; De León *et al.*, 1982; García & Muñoz-Vera, 2015), en la medida en que la laguna ha llegado a ser considerada como yacimiento minero (Simonneau, 1973). Aunque las actividades mineras se detuvieron hace varias décadas, los residuos mineros siguen entrando en la laguna, especialmente a través de los ríos estacionales, localmente llamados “ramblas”, cuando se producen lluvias torrenciales.

12.2.2. Muestreo de sedimentos

Las muestras de sedimentos se recogieron a través de la introducción de sacatestigos de polietileno (previamente lavados en 6 N HNO₃) de 55 cm de profundidad para estimar la variación de los parámetros específicos con el tiempo. Para ello, los testigos de sedimento congelados se cortaron en secciones de 5 cm de ancho, excepto la primera sección que se separó en dos fracciones (0-2 y 2-5 cm). Este rango de profundidad nos permite estimar el valor medio del parámetro considerado para los últimos cinco siglos teniendo en cuenta la velocidad de sedimentación estimada en la laguna (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987). Las muestras se almacenaron en recipientes de polietileno y se transportaron en hielo al laboratorio, donde se almacenaron a -20 °C, y después se secaron a 55 °C hasta su análisis. El estudio se llevó a cabo en mayo de 2007 en 3 estaciones de muestreo (SS) (Figura 12.1).

Como parámetros del sedimento se analizaron el tamaño de partícula, mineralogía, contenido total de metal y contenido de materia orgánica, con el fin de tener datos suficientes para describir el origen de los sedimentos y la contaminación. Las muestras, antes de ser sometidas a varios análisis, se cuartearon con el Rotary Micro Riffler, a velocidad constante y con vibración media, con el objetivo de tomar una representación aleatoria de cada muestra. Los métodos han sido probados en el laboratorio para su precisión y reproducibilidad, utilizando materiales de referencia y de repeticiones (Rapti, 2000; Ladakis, 2000).

12.2.3. Caracterización del tamaño de partícula

Se realizó un análisis de tamaño de partícula para determinar si había diferencias en el tamaño de las mismas en las diferentes partes de la laguna. La textura de los sedimentos en cada punto nos proporcionará información sobre la dinámica de sedimentos dominantes en esa zona. Antes de las mediciones granulométricas, es esencial un pre-tratamiento químico para proporcionar una suspensión uniformemente dispersa de la muestra (Lu y An, 1997). Para ello, 1 g de sedimento marino seco (con un tamaño de partícula <2 mm) se mezcló en 10 ml de agua milliQ tipo I con el disolvente Hexametáfosfato de Sodio (NaHMP) 5%. El tamaño de partícula se midió utilizando MASTERSIZER 2000LF (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), un anali-

zador láser de tamaño de partícula con una unidad dispersante acoplada (HIDRO 2000G). Este instrumento tiene rangos de medición de 0,02 a 2.000 μm , agrupando estas mediciones en 3 intervalos: arcilla (0,02-2 μm), limo (2-50 μm) y arena (50-2000 μm).

12.2.4. Mineralogía de los sedimentos

La mineralogía se estudió por difracción de rayos X (XRD) para la identificación de fase. Esta técnica proporciona un método rápido y no destructivo para el análisis de fases minerales presentes en los sedimentos. Las muestras para XRD se molieron con un mortero de mano hasta convertirlas en polvo. Las fases minerales fueron identificadas en estas muestras de polvo usando un difractor de rayos X (instrumento Bruker D8 Advance, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), junto con el software DIFFRACplus (específicamente con EVA 12,0, un paquete comercial de Socabim, 2006) y la base de datos de archivos de polvo de difracción PDF2 (ICDD, 2000).

12.2.5. Geoquímica de los sedimentos

La geoquímica se estudió mediante espectrometría de longitud de onda dispersiva de fluorescencia de rayos X (WDXRF), que proporciona un método rápido y no destructivo para el análisis de trazas y elementos principales en muestras de suelo. Debido al método de medición y la configuración óptica del espectrómetro, los elementos con número atómico menor que 9 no pudieron medirse directamente. En lugar de ello, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TG-MS), principalmente para distinguir el dióxido de carbono y humedad en las muestras. Estos datos adicionales ayudan a completar un buen análisis semi-cuantitativo.

Las muestras para WDXRF se prepararon en un molino de discos durante 1 minuto, para dar un tamaño de partícula final menor de 40 micras. La preparación de la muestra consistió en la formación de gránulos de polvo prensado utilizando 5 g de muestra (Margui *et al.*, 2009). Las muestras se analizaron usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Bruker S4 Pioneer (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA), junto con el software SPECTRAplus vinculado al equipo, específicamente EVA 1.7, un paquete comercial de Bruker-AXS y Socabim (Bruker AXS GmbH, 2006).

12.2.6. Materia orgánica

La termogravimetría (TG-MS) posee un alto potencial para la caracterización cuantitativa y cualitativa del suelo y los sedimentos de materia orgánica (SOM). Esta técnica permite la detección de compuestos orgánicos liberados cuando se calientan de una manera resuelta en el tiempo (Remmler *et al.*, 1995; Alcolea *et al.*, 2010). Se realizó un estudio de pérdida por ignición avanzada mediante un analizador termogravimétrico "TGA / DSC 1 HT" (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Suiza). La temperatura se programa para que aumente desde 30 hasta 1075 °C a 30 K/min, seguido por un periodo de 1 h a esta temperatura.

Todas las mediciones TGA fueron corregidas en curva de blancos. El instrumento de TGA se acopló a un espectrómetro de masas de cuadrupolo "ThermoStar", QMS 300M3, de Balzers (Pfeiffer Vacuum, Aslar, Alemania), para el análisis de gas (vapor de agua y dióxido de carbono) (Alcolea *et al.*, 2010).

12.3. Resultados y discusión

Hay referencias históricas a algunos eventos (Tabla 12.1) que han tenido gran influencia en la dinámica de los fondos (Jiménez de Gregorio, 1957; Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987), lo que ha provocado una disminución significativa en la salinidad de las aguas, pasando de 60-70‰ a 50-52‰ (Navarro, 1927; Lozano, 1954; Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987). Esto cambió significativamente la biología lagunar con un aumento en la diversidad general de especies (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987). Otro hecho trascendental fue el enorme aumento en la tasa de sedimentación del Mar Menor, como resultado de las actividades humanas, sobre todo desde 1890 (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987).

Además, la apertura del trasvase Tajo-Segura en 1979 que trajo el agua del centro al SE de España, permitió que todas las llanuras agrícolas que rodean el Mar Menor se pusieran en cultivo intensivo. Esto marcó la entrada en la laguna costera, anteriormente un ecosistema oligotrófico, de grandes cantidades de nutrientes en forma de fertilizantes y de pesticidas de las tierras de cultivo. Esto permitió la implementación de praderas marinas y el aumento de la diversidad bentónica en un ambiente confinado, que produciría un aumento significativo en las concentraciones medias de materia orgánica en los sedimentos (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987). A su vez, otra modificación con alta incidencia desde el punto de vista biológico fue el dragado a principios de 1970 de uno de los canales de comunicación con el Mediterráneo, El Estacio, para la construcción de un puerto deportivo y un canal navegable. El aumento en el intercambio de agua con el mar abierto se tradujo en una ligera disminución de las temperaturas extremas y una marcada disminución de la salinidad que actualmente parece haberse estabilizado entre 42,75 y 46,70‰. Estas condiciones han favorecido la penetración y masivas implantaciones de nuevas especies en el fitoplancton, ictiofauna y crustáceos (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987).

Para estudiar la evolución sedimentaria de la laguna se consideraron los datos generados a partir de tres testigos de sedimento de hasta 55 cm de profundidad. Estos testigos se tomaron en 3 estaciones de muestreo (SS2, SS3 y SS8) situadas a lo largo de un transecto que cruza el Mar Menor en dirección SW-NE. En relación a estos testigos de sedimento, hay que tener en cuenta que la velocidad de sedimentación estimada para esta laguna costera es de aproximadamente 30 cm/siglo para el período entre 1890 y la actualidad (Simonneau, 1973; Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987), siendo esta tasa es mucho más baja (40 mm/siglo) para el período anterior (desde 1890 hasta la edad media) (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987). Por lo tanto, el período de tiempo estimado en este estudio de sedimentos cubrirá desde finales del siglo XIV hasta la actualidad (Tabla 12.1).

Textura de suelos			Profundidad (cm)	Período de tiempo	Años	Eventos relevantes
SS 2	SS 3	SS 8				
			0-2	2000-2007	7	Aumento de las zonas urbanas y el turismo.
			2-5	1990-2000	10	Aumento de las zonas urbanas y el turismo.
			5-10	1973-1990	17	Dragado de laguna (1986) y ampliación del canal del Estacio (1974). Minería a cielo abierto. Aumento de zonas urbanas.
			10-15	1956-1973	17	Inicio de la minería a gran escala y la minería a cielo abierto. Aumento de las zonas urbanas y el turismo.
			15-20	1939-1956	17	No hay eventos relevantes
			20-25	1922-1939	17	No hay eventos relevantes
			25-30	1905-1922	17	No hay eventos relevantes
			30-35	1890-1905	15	1890 Aumento significativo de la tasa de sedimentación en el Mar Menor (de 4 a 30 cm cada 100 años).
			35-40	1765-1890	125	Aumento de cultivos y apertura de nuevos pozos para el riego de tierras. 1878 Dragado y apertura de canal de El Charco.
			40-45	1640-1765	125	1762 Dragado y apertura del canal Constancia.
			45-50	1515-1640	125	Deforestación y labranza de la tierra.
			50-55	1390-1515	125	Pastoreo y arado de tierras.

	Procesos de Deposición		Procesos de transporte		Procesos de arrastre
--	------------------------	--	------------------------	--	----------------------

Tabla 12.1. Evolución temporal de la dinámica sedimentaria en tres estaciones de muestreo de la laguna costera del Mar Menor, relacionando importantes eventos datados que afectaron al Mar Menor (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987) con los resultados del análisis sedimentario.

12.3.1. Variación temporal del tamaño de partícula

En la zona suroeste de la laguna se encuentra SS2, cerca de la desembocadura de un río estacional (rambla de El Beal) con importantes contribuciones de residuos mineros. Aquí, la textura predominante ha sido históricamente arcillosa hasta principios del siglo xx, cuando varió a arenosa (Tabla 12.1). Este período parece mostrar los efectos de los eventos que ocurrieron en años anteriores, tales como la apertura de la Gola del Charco, junto con una intensificación de arado y labranza. Estas acciones y la intensificación de la actividad minera en el Distrito Minero de Cartagena-La Unión podrían ser la causa del cambio del carácter sedimentario de esta zona.

La estación de muestreo situada en la zona central de la laguna (SS3) ha presentado históricamente un carácter sedimentario (textura limosa) excepto para el período comprendido entre 1905 y 1956 que mostró un aumento significativo en la fracción de arena (Tabla 12.1). Este comportamiento parece estar de acuerdo con los datos que se manifiestan en SS2, aunque esta zona central de la laguna, SS3, después de este período de 50 años, volvió a restablecer su dinámica histórica como un área típicamente sedimentaria.

Por último, en el noreste de la laguna se encuentra la estación de muestreo SS8, donde se observa una zona expuesta a una dinámica de lavado continuo que fue interrumpida a principios del siglo xx, como en los dos casos anteriores (SS2 y SS3). Después de esta interrupción, SS8 recuperó su carácter de zona de lavado, con otro breve descanso durante mediados del siglo xx en el que actuó de nuevo como una zona de transporte. Durante la última década esta área experimentó una variación de su carácter sedimentario transformándose en una zona de sedimentación (Tabla 12.1). Por lo tanto, esta parte norte de la laguna se puede considerar como una zona muy estable en el tiempo, donde sólo se han producido algunos cambios en la sedimentación durante los períodos más recientes, debido a un posible cambio en la dinámica costera por acciones humanas, tales como la construcción de presas o puertos en las áreas urbanas más cercanas.

Existen datos sobre la distribución de tamaño de partícula para diferentes períodos de tiempo (Simonneau, 1973; Marín-Guirao *et al.*, 2005). Para todos estos casos, cuando se comparan los valores generados en esta investigación con otros que aparecen en estudios anteriores, los valores de distribución de tamaño de partícula son altamente coincidentes.

En cualquier caso, es notable a la luz de la serie histórica considerada que, desde el siglo xiv hasta principios del siglo xx, el comportamiento sedimentario de la laguna parecía ser bastante estable, con áreas de lavado (SS8) y zonas sedimentarias (SS2 y SS3). A partir de este momento, y posiblemente debido a causas antropogénicas, la dinámica sedimentaria en la laguna varió de manera significativa, por lo que las áreas históricamente sedimentarias (SS2) se convirtieron en zonas de lavado de forma permanente. A su vez, otras áreas que hasta comienzos del siglo xx mostraron dinámicas definidas (sedimentaria para SS3 y de arrastre para SS8) recuperaron su dinámica sedimentaria tradicional después de algunas décadas. Esta mayor o menor estabilidad podría estar muy influenciada por la proximidad de cada sitio a zonas bajo influencia humana (modificación de los fondos marinos, construcción de infraestructuras, etc.).

12.3.2. Evolución de la mineralogía de los sedimentos

El análisis mineral de los tres testigos de sedimento mostró diferentes comportamientos dependiendo de la fase mineral considerada. Así, la calcita destaca en SS8, con porcentajes superiores al 20% durante todo el periodo de tiempo (Figura 12.2). Mientras tanto, en los otros dos puntos de muestreo, se han producido variaciones que pueden considerarse importantes para SS3 (Figura 12.3) y no tan notables para SS2 (Figura 12.4).

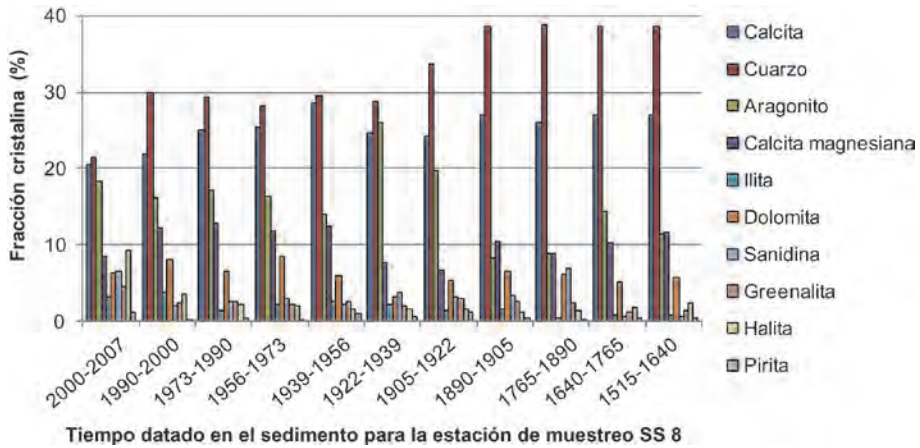


Figura 12.2. Estudio mineralógico de sedimentos a lo largo de la columna sedimentaria (relacionando la profundidad con un periodo de tiempo determinado) para la estación de muestreo SS8 mediante XRD (%; estimación semicuantitativa de la fracción cristalina).

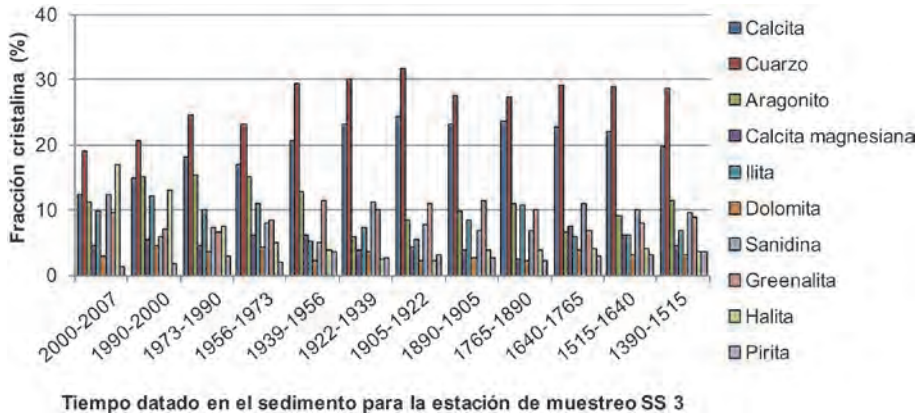


Figura 12.3. Estudio mineralógico de sedimentos a lo largo de la columna sedimentaria (relacionando la profundidad con un periodo de tiempo determinado) para la estación de muestreo SS3 mediante XRD (%; estimación semicuantitativa de la fracción cristalina).

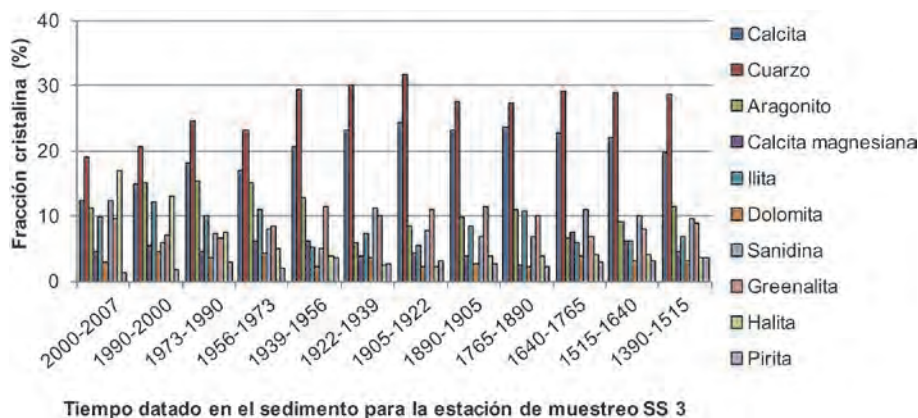


Figura 12.4. Estudio mineralógico de sedimentos a lo largo de la columna sedimentaria (relacionando la profundidad con un periodo de tiempo determinado) para la estación de muestreo SS2 mediante XRD (%; estimación semicuantitativa de la fracción cristalina).

El cuarzo mostró una dinámica muy similar a la de la calcita. Este mineral se asocia con arenas de sílice, que dominaron el perfil SS8 y, en menor medida SS3, a diferencia de lo que ocurre con SS2, lo que refuerza la idea del origen minero de los sedimentos en SS2.

Para el caso del aragonito, hay que tener en cuenta que este mineral se asocia principalmente con los restos de conchas de moluscos. Por lo tanto, hay que destacar el caso de SS2, cuya riqueza en este mineral es abrumadora, tanto en superficie como en profundidad, lo que indica la extraordinaria riqueza de restos de moluscos en este punto, siendo originarios de esta área o arrastrados y depositados desde otras zonas. Este hecho podría estar relacionado con la dinámica de corrientes internas de la laguna y la productividad de los crustáceos en diferentes áreas del Mar Menor. Este enorme predominio de aragonito hace que la mineralogía de este punto notablemente difiera de la presentada en SS3 y SS8, resultando en un empobrecimiento relativo de otras fases minerales (calcita, cuarzo).

Entre los minerales restantes, hay que destacar que la calcita magnesiana, al igual que la illita, dolomita, sanidina y halita, están presentes en pequeños porcentajes, sin un patrón definido.

En relación con la greenalita, mineral que se utiliza específicamente como indicador del carácter minero de los sedimentos al ser exclusivo de la sierra minera de Cartagena-La Unión, se ha mostrado un comportamiento diferencial, según la estación de muestreo, con algunos patrones comunes (Figura 12.5). El testigo más cercano a la zona minera (SS2), ha evidenciado la existencia de valores bajos y más o menos constantes, con algunos máximos coincidiendo con el cambio de textura observado en esta zona durante el período 1905-1922. Hay que recordar que en esta estación los procesos de arrastre han sido muy altos desde ese período (1905-1922) hasta la actualidad (Tabla 12.1), por lo que estos bajos valores son comprensibles. Mientras tanto, en SS3 la acumulación de este mineral corresponde a su carácter eminentemente sedimentario, presentando altas tasas de acumulación de estos materiales durante el período considerado, destacando principalmente entre finales del siglo XIX y principios del siglo XX. Por último, los valores más bajos se encontraron en el perfil de SS8, el más alejado a

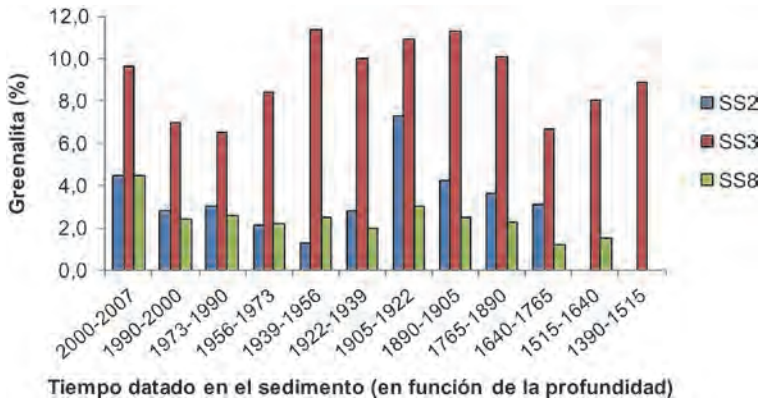


Figura 12.5. Evolución del contenido de Greenalita (%) a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal) en las estaciones de muestreo (SS) localizadas al sur (SS2), centro (SS3) y norte (SS8) de la laguna Mar Menor.

la estación de la zona minera, algo esperado y emparejado con bajos niveles de elementos típicos de la minería metálica expresados para esta área en estudios previos (Simonneau, 1973). Aún así, destaca un pequeño aumento de acumulación a principios del siglo xx, que también coincide con un cambio en la dinámica sedimentaria, y una acumulación mayor a comienzos del siglo xxi, posiblemente debido a la utilización de los residuos mineros para la construcción de algunas infraestructuras en las zonas costeras cercanas a este punto.

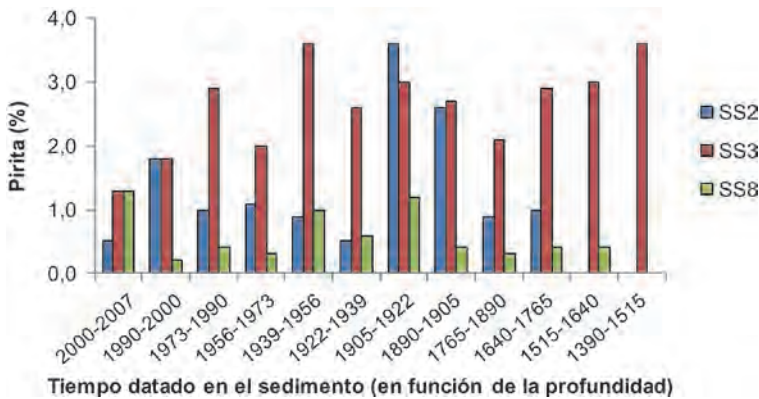


Figura 12.6. Evolución del contenido de Pirita (%) a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal) en las estaciones de muestreo (SS) localizadas al sur (SS2), centro (SS3) y norte (SS8) de la laguna Mar Menor.

En relación con la pirita (Figura 12.6), mineral vinculado principalmente a la zona minera, el patrón de sedimentación del mineral ha sido similar al de greenalita, aunque a una escala mucho más pequeña, presentando niveles relativamente bajos, pero con diferencias importantes entre áreas. Con respecto a esto, los niveles más altos se han encontrado en

SS3 y, en menor medida, en SS2, mientras que en SS8 es casi inexistente. El testigo de sedimento más cercano a la zona minera (SS2) ha demostrado la existencia de valores más o menos constantes, aunque bajos, destacando un ligero aumento que coincide temporalmente con los cambios texturales observados en el período 1905-1922, lo que también sucedió con la greenalita. Por otro lado, en SS3 se han obtenido los valores más altos de este mineral, aunque es posible que parte de esta fracción pirítica tenga un origen autogénico (Simonneau, 1973). En SS8, la estación más alejada de la zona minera, los valores de pirita son los más bajos encontrados a través de los perfiles considerados, algo esperado y acompañado por bajos niveles de S y Fe expresados para esta área en estudios previos (Simonneau, 1973).

12.3.3. Evolución de la geoquímica de los sedimentos

En un nivel básico, los elementos más abundantes en los sedimentos estudiados fueron C, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe y Sr. Entre estos elementos, los más característicos del ambiente minero son S, Fe, Zn y Pb, principalmente debido a su asociación con las fases minerales típicas de la Sierra de Cartagena-La Unión (Manteca Martínez y Ovejero Zappino, 1992).

Al comparar entre las diferentes estaciones de muestreo se observa una vez más una concentración más moderada en SS2 (Figura 12.7) en comparación con la alta acumulación de estos elementos en SS3 (Figura 12.8), siendo esta acumulación aún más reducida en SS8 (Figura 12.9). Estos resultados coinciden con la presencia de residuos mineros (pirita y greenalita) en los sedimentos lacustres presentado en el apartado anterior, así como con estudios previos (Dassenakis *et al.*, 2010). En cuanto a la evolución temporal, la concentración de metales en las diferentes capas de sedimentos estudiados fue muy similar a la mostrada en las tres estaciones de muestreo para el mineral de referencia, greenalita, a excepción de las últimas 4 décadas para SS2 y SS3. Esta pequeña diferencia no parece estar relacionada con exactitud a las fases de sedimentación o cambios texturales observados, ni con la evolución mineralógica observada. La presencia de máximos relativos en la distribución de estos elementos puede estar relacionada más con la intensidad y los métodos de explotación de minerales metálicos llevados a cabo en cada momento.

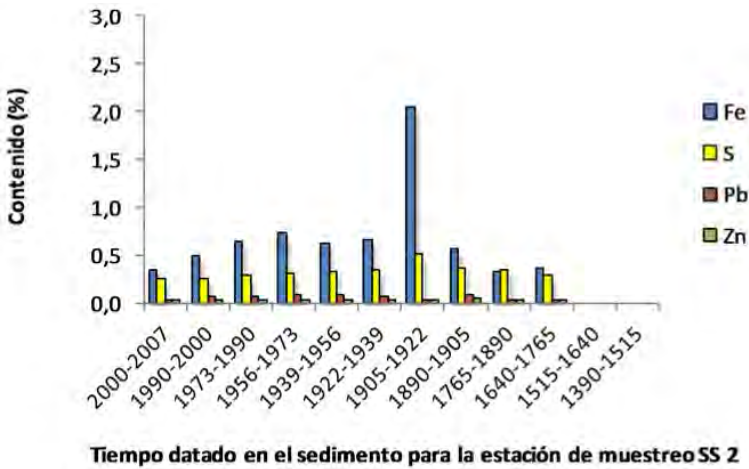


Figura 12.7. Evolución del contenido (%) de Fe, S, Zn y Pb a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal) en SS2.

Por lo tanto, la mayor proporción de greenalita en SS2 observada en el período de 1905 a 1922 corresponde a la presencia máxima de Fe y S, pero no para Pb y Zn cuyos valores fueron bajos durante este período. Este hecho puede ser debido, probablemente, a la extracción selectiva de elementos en ese momento por la industria minera, debido a las exigencias del mercado.

En el caso de SS3, diferentes metales mostraron un patrón muy similar al obtenido en SS2, aunque con valores de concentración mucho más altos, lo que corresponde a su carácter históricamente sedimentario.

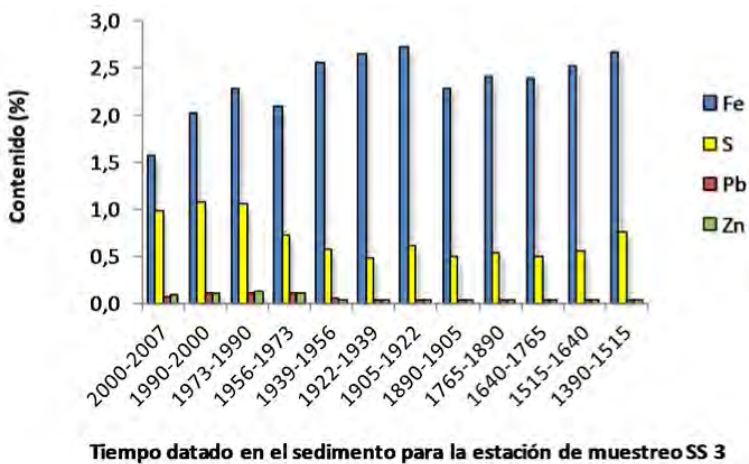


Figura 12.8. Evolución del contenido (%) de Fe, S, Zn y Pb a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal) en SS3.

En el caso de SS8, los valores de concentración son siempre muy bajos, pero muestran la presencia de niveles basales constantes a lo largo de la serie de tiempo, solamente distorsionada por algunos aumentos notables en los últimos años, como ocurre con greenalita. Estos aumentos pueden deberse no a las causas tradicionales de la dispersión y la redistribución marina de estos sedimentos mineros a lo largo de la laguna, sino más bien a factores antropogénicos como la construcción de infraestructuras en estas áreas con materiales de, al menos parcialmente, los depósitos de residuos mineros.

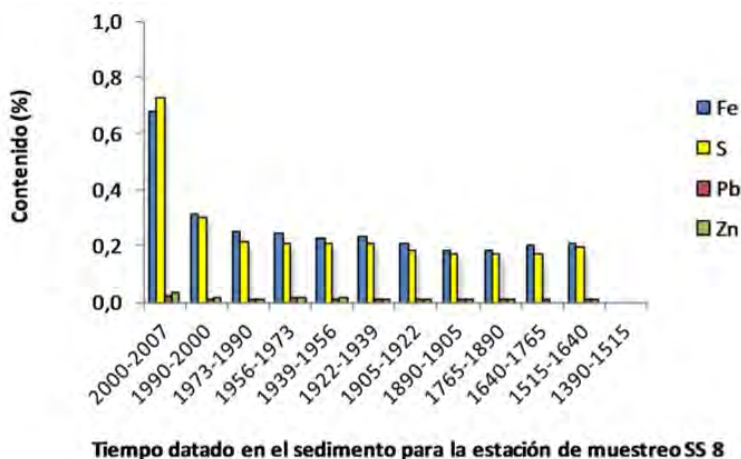


Figura 12.9. Evolución del contenido (%) de Fe, S, Zn y Pb a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal) en SS8.

12.3.4. Variación histórica de la materia orgánica

Los procesos que actúan interna y externamente sobre el sedimento después de la deposición pueden ser físicos, químicos o biológicos. Los procesos físicos incluyen la compactación, resuspensión, erosión o dragado de sedimentos. Los procesos químicos y biológicos incluyen la serie de diagenética temprana, reacciones redox mediadas por bacterias, que dan lugar a la oxidación de las especies de carbono (materia orgánica) y la reducción de una especie oxidada. Aunque los procesos de post-deposición que actúan sobre los sedimentos son variados y tienen una serie de impactos, el de mayor importancia en el contexto de la sedimentología del medio ambiente es la removilización química de nutrientes y contaminantes durante la diagénesis temprana.

Tras el consumo de O_2 , son favorecidas una serie de reacciones bacterianas anaeróbicas, utilizando oxígeno en especies tales como nitrato (NO_3^-), óxido de hierro ($FeOOH$), óxido de manganeso (MnO_2) y sulfato (SO_4^{2-}). Estas primeras reacciones anaeróbicas diagenéticas son muchas y complejas, siendo las más relevantes la reducción de nitrato, la reducción de Mn (IV), la reducción de Fe (III), la reducción de sulfato y la metanogénesis. Todas estas reacciones descomponen la materia orgánica y, por lo tanto, conducen a una disminución global en el

contenido de materia orgánica de los sedimentos enterrados. Muchas de estas reacciones sólo pueden utilizar moléculas orgánicas simples, tales como acetato e hidrógeno, como reductor. Sin embargo, algunas comunidades bacterianas, en particular las bacterias de reducción del hierro, poseen la capacidad de utilizar moléculas orgánicas complejas (Lovley y Anderson, 2000). Por lo tanto, este tipo de reacciones diagenéticas pueden actuar para descomponer los contaminantes orgánicos persistentes en los sedimentos acuáticos. Las bacterias también pueden mediar directamente en la reducción de algunos metales contaminantes, por ejemplo Cr, U, Se, Hg y Tc (Lovley, 1993).

La oxidación de la materia orgánica y la reducción de óxidos de hierro y manganeso resultan en la liberación de contaminantes asociados con estas fases minerales al agua intersticial (Rae y Allen, 1993). Por tanto, el riesgo asociado con la presencia de esta materia orgánica y óxidos metálicos en el agua intersticial depende de las condiciones ambientales, ya que la oxidación de la materia orgánica produciría la liberación de los metales en el agua, con el riesgo que ello conlleva.

En el estudio de la materia orgánica (Figura 12.10), al igual que ocurrió con el estudio granulométrico, mineralógico y geoquímico, hay que recordar que el análisis en profundidad ha sido relacionado con una evolución temporal en función de los datos presentados en la Tabla 12.1, basados en la tasa de sedimentación y distintos eventos llevados a cabo en la laguna costera que han podido modificar las características de la misma (Pérez-Ruzafa *et al.*, 1987).

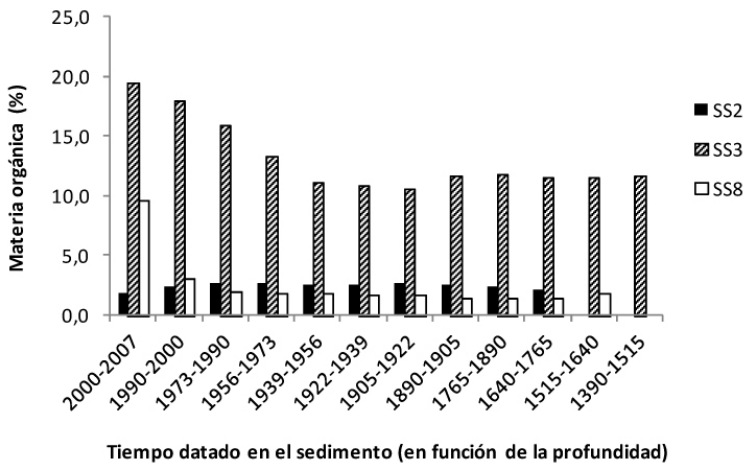


Figura 12.10. Evolución de la materia orgánica (%) para las estaciones de muestreo a lo largo de la columna sedimentaria (en función de la correlación hecha entre la profundidad y la serie temporal).

Mediante el análisis de la evolución de la materia orgánica en los sedimentos, no se ha detectado un patrón relacionado directamente con la fase sedimentaria, es decir, no se ha detectado mayor acumulación en zonas de transición, acumulación promedio en zonas de sedimentación y baja acumulación en zonas de arrastre a excepción de la estación de muestreo SS3, donde se muestra la mayor proporción de materia orgánica, debido seguramente a su carácter sedimen-

tario en la mayoría del periodo estudiado. En SS2, que está junto a la zona de descarga de los residuos mineros, los niveles de materia orgánica siguen siendo bajos y más o menos constantes a lo largo del perfil de sedimentos. Por otro lado, lo que se ha observado en SS3 y SS8 ha sido un aumento de la presencia de materia orgánica solamente en los primeros centímetros del sedimento, sobre todo a partir de los años 70, cuando la agricultura intensiva tuvo un notable incremento en las tierras de cultivo que rodean la laguna. Esta tendencia no se observó en SS2, probablemente como resultado de los procesos más importantes de arrastre que caracterizan esta estación de muestreo desde principios del siglo xx. Hay que tener en cuenta que la presencia de mayor cantidad de materia orgánica en los primeros centímetros de la muestra también está relacionado con un menor tiempo de actuación de los procesos químicos y biológicos que producen la oxidación de la materia orgánica y, por lo tanto, una disminución global del contenido de esta materia orgánica en los sedimentos enterrados.

Por lo tanto, la correlación evidente que se produce en los sedimentos superficiales entre la dinámica sedimentaria y el contenido de materia orgánica no se observa cuando estos sedimentos son más profundos y se han acumulado durante largos periodos de tiempo. Además, como un hecho notable, el cambio observado en los últimos tiempos en esta serie de muestras en relación con el contenido de materia orgánica indica claramente el cambio experimentado por esta laguna desde la segunda mitad del siglo xx, debido básicamente al aumento de la población humana y actividades productivas, principalmente la agricultura.

12.4. Conclusiones

El Mar Menor es una laguna costera con una compleja dinámica interna, con un tiempo de renovación del agua de aproximadamente 0,79 años y un sistema de circulación influenciado por varios factores. Como resultado de esta redistribución de sedimentos, se producen cambios notables en la mineralogía y geoquímica. En este punto, hay que tener en cuenta que el antiguo distrito minero de Cartagena-La Unión, ubicado en la costa sur del Mar Menor, continúa siendo una de las principales fuentes de suministro de sedimentos a la laguna.

En cuanto a la evolución histórica de los sedimentos del Mar Menor desde el siglo xiv hasta la actualidad, es notable a la luz de la serie histórica considerada, que el comportamiento sedimentario de la laguna parecía ser bastante estable, con áreas de lavado (noreste) y zonas sedimentarias (suroeste y centro). A partir de este momento, y posiblemente debido a causas antropogénicas, la dinámica sedimentaria en la laguna varió de manera significativa, por lo que las áreas históricamente sedimentarias se convirtieron en zonas de lavado de forma permanente. A su vez, otras áreas que hasta el comienzo del siglo xx mostraron una dinámica definida (sedimentaria para el centro, y de arrastre para el noreste) recuperaron su dinámica sedimentaria tradicional después de algunas décadas, de una manera más o menos estable. Esta mayor o menor estabilidad podría estar muy influenciada por la proximidad de cada sitio a zonas bajo influencia humana (modificación de los fondos marinos, construcción de infraestructuras, etc.).

En relación a la evolución de la mineralogía de los sedimentos, el análisis mineral mostró diferentes comportamientos dependiendo de la zona considerada y la fase mineral. Así, la calcita se

impuso en el noreste, y el aragonito, mineral asociado principalmente con los restos de conchas de moluscos, pareció ser dominante en el suroeste. Por último, en la parte central de la laguna el cuarzo y la greenalita mostraron concentraciones más altas en comparación con otras zonas del Mar Menor. La greenalita, mineral utilizado específicamente como el indicador del carácter minero de los sedimentos, ha presentado un comportamiento altamente relacionado con la dinámica de sedimentación. Este mineral ha demostrado altos niveles en la zona central (SS3) y, en menor medida en el suroeste (SS2), mientras que la zona noreste (SS8) mostró un nivel casi nulo, a excepción de la última década. Esta anomalía para el noreste podría ser causada por la construcción de algunas infraestructuras en las zonas costeras cercanas a este punto, en donde se utilizaron, al menos parcialmente, residuos mineros.

Los resultados relativos a la evolución histórica en la geoquímica de los sedimentos, en particular las de los elementos característicos de residuos mineros (S, Fe, Zn y Pb), muestran, al igual que los estudios de mineralogía y de distribución de tamaño de partícula, un comportamiento altamente relacionado con las dinámicas de sedimentación. Al comparar entre las diferentes estaciones de muestreo se puede observar una vez más una mayor acumulación de estos elementos en SS3, en comparación con una concentración más moderada en SS2 y bastante más reducido en SS8.

En relación a la variación histórica de la materia orgánica, los resultados establecieron unos niveles de materia orgánica históricamente muy bajos en SS2, muy altos en SS3 e históricamente bajas, pero más altos en los últimos tiempos, en el noreste SS8. Al analizar la evolución de la materia orgánica en los sedimentos desde el siglo XIV, no se ha detectado un patrón directamente relacionado con la fase sedimentaria, a excepción de la estación de muestreo SS3, donde se muestra la mayor proporción de materia orgánica, debido seguramente a su carácter sedimentario a lo largo de la mayor parte de la serie histórica considerada. En este sentido, se ha observado sólo un aumento de la acumulación de materia orgánica en los sedimentos recientes, sobre todo en SS3 desde los años 70, cuando la agricultura intensiva tuvo un notable incremento en las tierras de cultivo que rodean la laguna. Por lo tanto, la correlación evidente que se produce por los sedimentos superficiales entre la dinámica de los sedimentos y el contenido de materia orgánica, no se observa cuando estos sedimentos son más profundos y se han acumulado durante largos períodos de tiempo. Además, como un hecho notable, el cambio observado en los últimos tiempos en esta serie de muestras en relación con el contenido de materia orgánica indica claramente el cambio ecológico experimentado por esta laguna desde la segunda mitad del siglo XX, básicamente debido al aumento de la población humana y de la agricultura, así como otras actividades humanas.

12.5. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Fundación Séneca a través de la financiación del proyecto 12038/PI/09, así como la colaboración de J.J. Saura, M. Saura, J.M. Peñas, D. Sánchez, B.J. Muñoz and B. Villaescusa, quienes ayudaron en la realización de este estudio.

12.6. Bibliografía

- Abdallah, M.A.M., Mohamed, A.A.** 2015. Assessment of heavy metals by sediment quality guideline in surficial sediments of Abu Qir Bay southeastern mediterranean sea, Egypt. *Environ. Earth Sci.* 73, 3603-3609. DOI: 10.1007/s12665-014-3646-2
- Alcolea, A., Ibarra, I., Caparrós, A., Rodríguez, R.** 2010. Study of the MS response by TG-MS in an acid mine drainage effluence. *J. Therm. Anal. Calorim.* 101, 1161-1165. DOI: 10.1007/s10973-009-0556-8
- Bautista, E.G., Sánchez-Badorrey, E., Díez-Minguito, M., Losada, M. A., Baraza, F.** 2007. Modelo de gestión integral del Mar Menor (I): modelo de circulación de la laguna y tramo litoral próximo. IX Jornadas Españolas de Costas y Puertos, San Sebastián, Spain.
- Bilkovic, D.M., Roggero, M.M.** 2008. Effects of coastal development on near-shore estuarine nekton communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 358, 27-39. DOI: 10.3354/meps07279
- Courrat, A., Lobry, J., Nicolas, D., Amara, R., Lepage, M., Girardin, M., Le Pape, O.** 2009. Anthropogenic disturbances on nursery function of estuarine areas for marine fish species. *Estuar. Coast. Shelf S.* 81, 179-190. DOI: 10.1016/j.ecss.2008.10.017
- Das, S.K., Routh, J., Roychoudhury, A.N., Val Klump, J.** 2008. Major and trace element geochemistry in Zee-koevlei, South Africa: A lacustrine record of present and past processes. *Appl. Geochem.* 23, 2496-2511. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.02.011
- Dassenakis, M., Garcia, G., Diamantopoulou, E., Girona, J.D., Garcia-Marin, E.M., Filippi, G., Fioraki, V.** 2010. The impact of mining activities on the hypersaline Mar Menor. *Desalin. Water Treat.* 13, 282-289. DOI: 10.5004/dwt.2010.1036
- De León, A.R., Guerrero, J., Farazo, F.** 1982. Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor. *Vies Journées Étud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M.* 355-358.
- Díaz del Río, V., Somoza, L.** 1993. Mapa fisiográfico del Mar Menor. *Publicaciones Especiales. Instituto Español de Oceanografía* 14. 22 pp.
- Fujita, M., Ide, Y., Sato, D., Kench, P.S., Kuwahara, Y., Yokoki, H., Kayanne, H.** 2014. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. *Chemosphere* 95, 628-634. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.023
- García, C.** 2004. Impacto y riesgo medioambiental en los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión, Ph.D. Thesis. Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Spain.
- García, G., Muñoz-Vera, A.** 2015. Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. *Marine Pollution Bulletin* (in press). <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.042>
- González-Fernández, O., Jurado-Roldán, A.M., Queralt, I.** 2010. Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi (Cartagena-La Unión mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk. *Water Air Soil Poll.* 215 (1-4), 55-65. DOI: 10.1007/s11270-010-0458-1
- Hodgkin, E.P.** 1994. Estuaries and coastal lagoons. In: Hammond, L.S., Synnot, R.N., (Eds.), *Marine biology* (pp. 315-322). Longman Cheshire, Melbourne, Australia.
- Jiménez de Gregorio, F.** 1957. El municipio de San Javier en la historia del Mar Menor y su ribera. Ayuntamiento de San Javier, Murcia. 185 pp.
- Kouassi, N.L.B., Yao, K.M., Trokourey, A., Soro, M.B.** 2015. Distribution, sources, and possible adverse biological effects of trace metals in surface sediments of a tropical estuary. *Environ. Forensics* 16, 96-108. DOI: 10.1080/15275922.2014.991433
- Ladakis, M.** 2000. Study of physical and chemical parameters in the marine park of Alonnisos Island. National and Kapodestrian University of Athens, Department of Chemistry, PhD Thesis, Athens.
- Lovley, D.R., Anderson, R.T., 2000. Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface. *Hydrogeol. J.* 8, 77-88. DOI: 10.1007/PL00010974
- Lovley, D.R.** 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* 47, 263-90. DOI: 10.1146/annurev.micro.47.1.263
- Lozano, F.** 1954. Una campaña de prospección pesquera en el Mar Menor (Murcia). *Bol. Inst. Esp. Oceanog.* 66.
- Lu, H.Y., An, Z.S.** 1997. The influence of pre-treatment to grain size analysis results of loess. *Chinese Sci. Bull.* 42: 2535-2538.
- Manteca Martínez, J.I., Ovejero Zapino, G.** 1992. Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de la La Unión-Cartagena, Bética Oriental. *Recursos Minerales de España*, 1085-1102
- Margui, E., Queralt, I., Van Grieken, R.** 2009. Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis. In: Meyers, R.A., (Ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory, and instrumentation*. Wiley Interscience, New York, USA.
- Marín-Guirao, L., Cesar, A., Marín, A., Vita, R.** 2005. Assessment of sediment metal contamination in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain): Metal distribution, toxicity, bioaccumulation and benthic community structure. *Ciencias Marinas* 31, 413-428.
- Muñoz-Vera, A., García, G., García, A.** 2015. Metal bioaccumulation pattern by jellyfish *Cotylorhiza tuberculata* (Cnidaria, Scyphozoa) in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain). *Science of the Total Environment* (in press). DOI: 10.1007/s11356-015-5119-x
- Navarro, F. de P.** 1927. Observaciones sobre el Mar Menor (Murcia). *Notas y Resúmenes. Inst. Esp. Oceanog. Ser. II* (16), 63 pp.
- Nor, Y.M.** 1987. Ecotoxicity of copper to aquatic biota: a review. *Environ. Res.* 43, 274-282. DOI: 10.1016/S0013-9351(87)80078-6
- Oen, I.S., Fernández, J.C., Manteca, J.I.** 1975. The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.* 70, 1259-1278.
- Pérez-Ruzafa, A., Fernández A.I., Marcos, C., Gilabert, J., Quispe, J.I., García-Charton, J.A.** 2005. Spatial and temporal variations of hydrological conditions, nutrients and chlorophyll a in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Hydrobiologia* 550, 11-27. DOI: 10.1007/s10750-005-4356-2
- Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, I.M., Ros, J.D.** 1987. Evolución de las características ambientales y de los poblamientos del Mar Menor (Murcia, SE de España). *Anales de Biología* 12 (Biología Ambiental, 3), 53-65.
- Rae, J.E., Allen, J.R.L.** 1993. The significance of organic matter degradation in the interpretation of historical pollution trends in depth profiles of estuarine sediment. *Estuaries* 16, 678-82. DOI: 10.2307/1352804
- Rapti, K.** 2000. Research for the conditions of the use of the resin Chelex-100 for the recovery and measurement of the trace metals Mn, Zn and Cu in seawater. National and Kapodestrian University of Athens, Department of Chemistry, MSc Thesis, Athens.
- Reizopoulou, S., Thessalou-Legaki, M., Nicolaidou, A.** 1996. Assessment of disturbance in Mediterranean lagoons: an evaluation of methods. *Mar.*

Biol. 125, 189–197. DOI: 10.1007/BF00350773

Remmler, M., Kopinke, F.D., Stottmeister, U. 1995. Thermoanalytical methods for characterizing hydrocarbon-sludge-soil mixtures. *Thermochim. Acta* 263: 101-112. DOI: 10.1016/0040-6031(94)02421-J

Sanger, D.M., Holland, A.F., Hernandez, D.L. 2004. Evaluation of the impacts of dock structures and land use on tidal creek ecosystems in South Carolina estuarine environments. *Environ. Manage.* 33 (3), 385–400. DOI: 10.1007/s00267-003-0019-0

Silva, E.M., da Navarro, M.F.T., Barros, A.F., Mota, M.F.V., Chastinet,

C.B.A. 2000. Metals in the sediments of Juau Lake (Camaçari Bahia, Brazil) following an episode of industrial contamination. *Aquat. Ecosyst. Health* 3, 509-514.

Simonneau, J. 1973. *Mar Menor: évolution sédimentologique et géochimique récente du remplissage.* Ph.D. Thesis, Université de Toulouse. 172 pp.

Timmermans, K.R. 1992. Ecotoxicity of trace metals for chironomids. *Netherlands J. Aquat. Ecol.* 26, 2-4.

Vasconcelos, R.P., Resi-Santos, P., Fonseca, V., Maia, A., Ruano, M., França, S., Vinagre, C., Costa, M.J., Cabral, H. 2007. Assessing anthropogenic pressures on estuarine fish

nurseries along the Portuguese coast: A multi-metric index and conceptual approach. *Sci. Total Environ.* 374, 199–215. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.048

Vilar, J.B., Egea Bruno, P.M., Fernández Gutiérrez, J.C. 1991. *La minería murciana contemporánea: 1930-1985.* Instituto Tecnológico Geominero de España, 256 pp.

Vilar, J.B., Egea Bruno, P.M. 1990. *La minería murciana contemporánea (1840-1930).* Universidad de Murcia, Academia Alfonso X El Sabio, Excmo. Ayuntamiento de Cartagena, CajaMurcia (Eds.), Spain, 389 pp.