

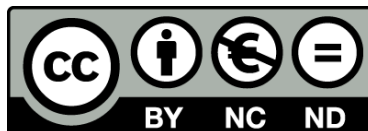


# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## **Aplicación de tecnologías avanzadas para la caracterización del depósito de vertidos mineros de la bahía de Portmán, Murcia (España)**

Application of advanced technologies to characterize the submarine mine wastes deposit in Portman Bay, Murcia (Spain)

**Andrea Baza Varas**



Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia de **Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

Aquesta tesi doctoral està subjectada a la llicència de **Reconeixement – NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution – NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

# Aplicación de tecnologías avanzadas para la caracterización del depósito de vertidos mineros de la bahía de Portmán, Murcia (España)

*Application of advanced technologies to characterize the submarine  
mine wastes deposit in Portmán Bay, Murcia (Spain)*

**Andrea Baza Varas**  
**Memoria de Tesis Doctoral**







# UNIVERSITAT DE BARCELONA

## **Aplicación de tecnologías avanzadas para la caracterización del depósito de vertidos mineros de la bahía de Portmán, Murcia (España)**

Application of advanced technologies to characterize the submarine mine wastes deposit in Portman Bay, Murcia (Spain)

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

**Andrea Baza Varas**

bajo la dirección de

**Dr. Miquel Canals y Dr. Jaime Frigola**

en el Departamento de Dinámica de la Tierra y del Océano de la Universidad de Barcelona, dentro del Programa de Doctorado de Ciencias del Mar, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Barcelona.

Barcelona, mayo de 2023

Doctoranda

El Director

El Director

Esta tesis se ha realizado en el Departamento de Dinámica de la Tierra y del Océano de la Universidad de Barcelona, dentro del grupo de investigación de Geociencias Marinas, reconocido por la Generalitat de Catalunya como Grupo de Investigación Consolidado (ref. 2021 SGR 01195). Durante el periodo de elaboración de la tesis, la doctoranda ha sido beneficiaria de una Ayuda de Personal Investigador en Formación (APIF) de la Universidad de Barcelona (2018-2021). La investigación efectuada en el marco de tesis ha estado financiada por los siguientes proyectos:

MIDAS: Managing Impacts of Deep-seA reSource exploitation (ref. GA nº 603418). Comisión Europea, VII Programa Marco. 2013-16. Coordinador: P.P.E. Weaver. IP por la UB: M. Canals.

NUREIEV: NUeVos REtos en la investigación de cañones submarinos: Indicadores del Estado ambiental y Variabilidad espacio-temporal – El papel de los temporales (ref. CTM2013-44598-R). Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad, MINECO. 2014-2017. IP: M. Canals, co-IP: A. Sánchez-Vidal.

NUREIEVA: NUeVos REtos de Investigación en el ambiente Extremo de los Vertidos mineros de la Bahía de Portmán: aplicación de tecnologías Avanzadas (ref. CTM2016-75953-C2-1-R). Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad, MINECO. 2017-21. IP: M. Canals, co-IP: A. Sánchez-Vidal.

*A mi yayo, por la inyección del tétano y el cinquillo.*

*A mi yaya, por las pechugas y las adivinanzas verdes.*

*A Merce, por su fuerza y lucha constante, y por Ángel.*

*A mi tío David, por haber sabido vivir, por su altruismo y su valentía.*

*Y a mi abuelo, por enseñarme que mejorar es posible con el paso de los años.*



# AGRADECIMIENTOS

---

Quien esté familiarizado con los investigadores predoctorales, sabrá que para ellos la tesis implica muchas cosas, algunas buenas y otras no tan buenas pero, sobre todo, aprendizaje, tenacidad y superación. Entre compañeros siempre compartes los logros y, como mi amiga Laura me dijo una vez, también “la bilis”. Y al final, todo queda plasmado en unos bonitos agradecimientos. Porque al final, todo suma.

Hace cinco años que comencé esta gran aventura, y desde entonces, han sucedido cambios y eventos importantes, algunos incluso de carácter histórico. Pero finalmente aquí estoy, escribiendo este apartado. Comencé mi formación pensando en hacer paleontología, como muchos niños de mi generación. Durante la carrera aprendí a amar la Geología no solo por la ciencia en sí, sino por los viajes, paisajes, anécdotas y cantidad de gente bonita que me ha dejado (y me está dejando). Portmán, entró a mi vida en 4º de carrera, gracias a la asignatura de Recursos Minerales y, un tiempo después Mariluz supo mostrarnos “la otra cara de la bahía”, durante un seminario en el máster. Finalmente, he acabado haciendo mi tesis también en Portmán, pero esta vez conociendo el mundo de la Geología Marina, área desconocida para la gente que estudiamos en Madrid. Me llevo un gran aprendizaje y también muchas más ganas de seguir aprendiendo.

Primer de tot, vull expressar el meu agraïment als meus directors de tesi, En Miquel Canals i En Jaime Frigola. Ambdós han sigut indispensables per a mi durant aquests cinc anys. Miquel, recordo quan vaig arribar a Barcelona per primera vegada a la meva vida i vaig pujar al departament per a conèixer als que serien, des d'aleshores, no només els meus companys de feina, sinó la meva família científica. Ens vam asseure al teu despatx i em vas explicar les diferents línies de recerca del grup, i quin seria el meu paper. Des d'aquell moment, hem pogut compartir molts moments a classe, parlant al passadís, escrivint-nos durant l'estiu del meu primer article (quina paciència la teva!) o quan de vegades em visitaves a la meva taula per veure com anava. Gràcies a tu he practicat molt el català parlat i escrit i puc escriure correctament (espero!) aquestes paraules. Jaime tinc moltes coses que agrair-te, científicament i professionalment però, sobre tot vull donar-te les gràcies per ser una gran persona amb mi. Moltes mercès per haver compartit moments no només professionals sinó també personals. Mercès per la teva infinita paciència (no recordo una mala paraula teva) i per haver-me donar suport i ànims tot el temps.

El papel de los directores es indispensable, claro está, pero no hubiese sido lo mismo sin mis compañeros y amigos, tanto de dentro como de fuera de la universidad. La tesis doctoral, para mí no ha sido solo una experiencia profesional, sino una muy personal: cambio de hogar alejándome de familia y amigos, cambio cultural, e incluso cambio de idioma. Podría llenar varias páginas con mis experiencias con cada uno de mis compañeros, todas buenas. Intentaré ser breve y espero no aburriros.

Quiero agradecer la acogida que he tenido siempre en nuestro grupo de investigación, el *Grup de Recerca Consolidat de Geociències Marines* (GRCGM). A todos los integrantes, estén citados o no en este apartado, y con los que he compartido este período clave de mi vida. Echaré de menos las comidas post-



navidad con visita cultural incluida, los “pica-picas” de navidad (mis favoritos), comer juntos en la terraza (¡ay, la carpa!), todo lo aprendido en las clases, los “Coffee Seminars” o cualquier otro momento y excusa que buscábamos para juntarnos todos, dentro y fuera de la universidad. Hasta echaré de menos cargar y descargar furgonetas. A los séniores, Miquel, Isa, Jaime, David, Toni, Galderic, Anna, Leo y José Luis. Anna, la taza me acompaña siempre. Gracias por ser un ejemplo de futuro. José Luis, gracias por dejarme aprender docencia de un gran profesional y comenzar a amar la Geología Marina. Toni, gracias por ser el mejor coordinador de doctorado.

Por mi sala de becarios, la 336, han pasado no pocas personas. Ha habido momentos de plenitud, en la que todas las mesas estaban ocupadas y, a pesar de la multitud, conseguíamos trabajar; y también ha habido momentos en los que he estado absolutamente sola, como durante la pandemia en 2020. Pero, ante todo, lo que me llevo son muy buenos recuerdos. Queralt, mi compañera de mesa y primera amiga, gracias por saberme escuchar en cada momento durante esos primeros años, que al principio fueron un poco durillos. María Jaume, gracias por aquel paseo por el centro de Barcelona (mi primer paseo, y por Sant Jordi) significó mucho para mí. Gracias por enseñarme que el mallorquín no es tan complicado como dicen (:P) y por haberme dejado disfrutar de tu compañía y conversaciones. Sergi, ¿qué hace un chico como tú, en un sitio como este? A pesar de mis momentos bocachancla, sabes que siempre te he echado en falta durante tus ausencias. Gracias siempre por reírte conmigo, y cuidarme dentro y fuera del trabajo. Edu, gracias por tu preocupación e interés siempre por mí, a pesar de la distancia. Echo de menos nuestras conversaciones diversas y los dulces que nos traías en múltiples ocasiones, algunos un poco alienígenas. María, de ti me llevo tu gran calma y tu filosofía, así como los buenos momentos que hemos pasado juntas en el despacho. Y Rodrigo, como no, ¡siempre acabo rodeada de chilenos! Gracias por ser el mejor sustituto que podría tener Queralt. Y Sara, que llegaste en mis últimos meses, pero regalándome tu bonita sonrisa cada día.

Pero ¡joj!, la sala de becarios 337 tampoco se libra de unas cuantas palabras empalagosas por mi parte. Albert, para ti tengo estas palabras: “¡qué guapo eres!”, porque el resto, ya lo sabes. Judit, me quedo con las infinitas charlas y conversaciones profundas, de las cuales nunca me cansaré. José Noel, “granaíno” de mi corazón, cuánto te echo de menos. Gracias siempre por esa calma que tienes y transmites. Marc, gracias por todas tus enseñanzas, y por los buenos momentos y las risas que nos hemos echado durante las campañas en Portmán. Ester, gracias por tu permanente e infinito cariño al hablar conmigo. Y Liam, gracias por ser una persona tan agradecida, y reírte por cualquier cosa que te cuento. Quiero hacer especial mención a Marta, mi gran compañera de aventuras durante esta tesis: juntas en lo bueno, y en los “brownies”. Juntas hemos crecido como científicas y como personas. Gracias por escucharme y ser un pilar para mí durante estos años. Gracias por haberme dejado formar parte de un día para ti y para Ferrán. Al resto que ya no están, Andreu, Emma, Mercè, Xavi, muchas gracias por haber compartido y por compartir parte de estos años.

A mis dos técnicos favoritos. Montse, solo decirte que me encantas, que de mayor quiero ser como tú, y que ojalá sigamos compartiéndonos dinosaurios por WhatsApp durante muchísimos años más. Alejandro Gallardo, tu positivismo me ha llenado en momentos en que lo necesitaba. Gracias por valorarme y hacer que me valorase a mí misma y que hay cosas que no tienen tanta importancia como nos quieren hacer

crear. También agradecer al personal del *Departament de Dinàmica de la Terra i de l'Oceà* de la UB, especialmente a Magda Baños y a Montse Errea. También mando un abrazo a mis compañeros de la segunda planta, y con un cariño especial a mi compatriota madrileño Gabriel Cofrade. Nunca pensé que añadiría estas palabras, pero también quiero mencionar con cariño a Vito. La vida no es nada justa a veces, y nos has dejado demasiado pronto. Te mando un abrazo enorme allá donde estés.

No puedo dejar pasar la oportunidad de agradecer a todas las personas e instituciones que han formado parte de las colaboraciones que hemos tenido a lo largo de todos estos años. A la tripulación de los B/O Ángeles Alvariño y Ramón Margalef, al sincrotrón ALBA y su personal técnico, a los compañeros del Instituto Pirenaico de Ecología, a Marcos A. Martínez Segura y a Pedro Martínez-Pagán de la Universidad Politécnica de Cartagena, a Lluís Rivero y Àlex Sendrós de la Universitat de Barcelona, al Servicio de Protección Civil de Cartagena, a Juan Manuel Ruiz del IEO/CISC, a Carles Pedrós-Alió del Centro Nacional de Biotecnología del CSIC y a Anicet Blanch del Departamento de Genética, Microbiología y Estadística de la Universitat de Barcelona. Especial mención a Josep Roqué del *Departament de Mineralogia, Petrologia y Geologia Aplicada*, por dejarme descubrir una tecnología tan interesante como la del sincrotrón. También agradecer a todos los profesionales de los *Centres Científics i Tecnològics* de la UB por haberme enseñado a ser mejor científica y técnica.

Fuera de la universidad, quería agradecer a Elena y a Iago por haber formado parte de mi día a día en Barcelona en diferentes épocas. Elena, gracias por saber escucharme, por enseñarme tantas cosas y por haber sido una muy buena compañera de piso y mejor amiga. Nadie nos quitará nunca el haber compartido el confinamiento, junto con Albert. Meu querido Iago, grazas por TODO, por ser, por escoltarme, por tenerme conocido Cataluña conmigo e grazas por entrar na miña vida. En la distancia, Laura ha sido mi gran profesora; en cualquier momento y a cualquier hora estaba dispuesta a ayudarme con lo que fuese. Ya sabes lo que significas para mí. A mis profesores de la Universidad Complutense, especialmente a Maribel y Mari Luz. Gracias por creer en mí y hacerme ver mi valía. A mis murcianicos, Juanpe, Carol y Marijose. Gracias por descubrir la vida conmigo. Vale, Pablo, abueliñ@s, Elsa, Marta, Jorge, Mely, Pablo, Mariano, Javi, Chris, Pancho, Lara, Elena, Anja, Marian, Daniel y muchos más... gracias a tod@s por acompañarme en este viaje, en otros capítulos de mi vida, y nunca soltarme de la mano. Y en el actual capítulo, no puedo dejar de mencionar a tod@s mis compañer@s de Tragsatec, especialmente a mi querida Albita (¡cuánto te quiero!) y a mis Zaritos, Carles, María, Lucas, Luis, Raquel y Pilar. Gracias por haber sido mi gran apoyo, imprescindible, en estos últimos meses. La lotería ya la he ganado yo con vosotros.

Por último, a mi familia. Son tantos, que no puedo mencionarlos a todos. Mando infinitos abrazos a Asturias, Ávila, Extremadura, León (¡primis!), y Madrid. Gracias Leti por ser mi pilar en la vida. Lo siento, ¡pero somos amigas! Mamá, por ser un ejemplo de bondad y, siempre siempre estar ahí. Gracias Juli, José y mis niñas, por ser y existir. Gracias Alba, por ser mi gran ejemplo. Gracias papá, por chupar piedras conmigo. Y gracias, Ángel, por tu lealtad y cariño infinito. Por enseñarme que mejorar siempre es posible y, con tu compañía, todo es y será siempre más llevadero.



---

<b>Resumen</b>	1
<b>Presentación de la tesis</b>	7

---

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN** **11**

<b>1.1.</b>	<b>Cuestiones básicas sobre yacimientos minerales y contexto global</b>	<b>13</b>
1.1.1.	Conceptos	13
1.1.2.	Tipos de yacimientos	14
1.1.3.	Modalidades mineras y métodos de extracción	16
1.1.4.	Procesamiento del mineral y residuos mineros	17
1.1.5.	Legislación, gestión e instalaciones de residuos mineros	20
1.1.5.1.	Depósito terrestre	22
1.1.5.2.	Depósito en ambientes acuáticos	23
1.1.6.	Impactos generados por los residuos mineros	24
1.1.6.1.	Impactos en tierra	25
1.1.6.2.	Impactos en ambientes acuáticos naturales	26
1.1.7.	Planes de gestión de residuos mineros en el mar	29
<b>1.2.</b>	<b>Zona de estudio: la bahía de Portmán y su contexto</b>	<b>31</b>
1.2.1.	Geología regional y tipos de yacimientos minerales	31
1.2.2.	Geología marina, climatología y oceanografía	33
1.2.3.	Impacto ambiental de las actividades mineras	38
1.2.4.	Afectaciones al medio marino: estado de los conocimientos	41
1.2.5.	Regeneración y adecuación ambiental: un laberinto político y social	44

## **CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA** **49**

<b>2.1.</b>	<b>Campañas oceanográficas y muestreo de materiales</b>	<b>51</b>
<b>2.2.</b>	<b>Fotografías aéreas</b>	<b>56</b>
<b>2.3.</b>	<b>Análisis de los materiales</b>	<b>57</b>
2.3.1.	Perfilador con múltiples sensores: propiedades físicas	58
2.3.2.	Escaneo por fluorescencia de rayos X: composición elemental	61
2.3.3.	Micro-tomografía axial computarizada: densitometría y estructura 3D	63
2.3.4.	Difractometría láser: distribución del tamaño de grano	64
2.3.5.	Microscopía electrónica de barrido: caracterización morfológica y composición química	65
2.3.6.	Difracción de rayos X: mineralogía	67
2.3.7.	Espectrometría de masas: concentración elemental	67
2.3.8.	Análisis orgánico elemental: contenido en carbono y carbonatos	68
2.3.9.	Luz de sincrotrón: estados de oxidación del As y el S	70
2.3.10.	Análisis estadístico de los datos	73

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS** 75

<b>3.1.</b>	<b>Relleno de la bahía y evolución de la línea de costa</b>	<b>77</b>
<b>3.2.</b>	<b>Estratigrafía del depósito submarino</b>	<b>79</b>
3.2.1.	Descripción visual y tamaño de grano	79
3.2.2.	Densitometría y estructura 3D	81
<b>3.3.</b>	<b>Composición mineralógica</b>	<b>82</b>
3.3.1.	Mineralogía	82
3.3.2.	Caracterización morfológica y geoquímica de los minerales	85
<b>3.4.</b>	<b>Propiedades físico-químicas de los materiales</b>	<b>87</b>
3.4.1.	Propiedades físicas	87
3.4.2.	Composición y concentración elemental	91
3.4.3.	Concentración de carbono y carbonatos	95
3.4.4.	Análisis estadístico de los contenidos en metales, CO y Cl	95
3.4.5.	Estados de oxidación del As y del S	98

## **CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN** 103

<b>4.1.</b>	<b>Caracterización del depósito submarino de relaves de la bahía de Portmán</b>	<b>105</b>
4.1.1.	Facies sedimentarias	105
4.1.2.	Elementos químicos y sus asociaciones: valor como indicadores	116
4.1.3.	Facies, unidades estratigráficas y su significado	119
<b>4.2.</b>	<b>La especiación del As y del S en el depósito submarino de relaves</b>	<b>124</b>
4.2.1.	Transformación de la arsenopirita y minerales asociados	124
4.2.2.	Biogeoquímica del As y del S	127
<b>4.3.</b>	<b>Desarrollo del depósito submarino y consecuencias medioambientales</b>	<b>128</b>
4.3.1.	Tasa de sedimentación	128
4.3.2.	Impacto físico sobre las comunidades bentónicas	131
4.3.3.	Toxicidad del As	134
4.3.4.	Modelo deposicional integrado	136

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES** 141

<b>5.1.</b>	<b>Conclusiones principales y consecución de objetivos</b>	<b>143</b>
<b>5.2.</b>	<b>Sugerencias para el futuro</b>	<b>146</b>

## **CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA** 147

### **ANEXOS** 171

<b>1.</b>	<b>Listado de abreviaturas y siglas</b>	<b>173</b>
<b>2.</b>	<b>Mineralogía de las unidades estratigráficas</b>	<b>175</b>
<b>3.</b>	<b>Clasificación granulométrica</b>	<b>176</b>
<b>4.</b>	<b>Desarrollo de una sesión de trabajo con testigos en el laboratorio CORELAB</b>	<b>177</b>
<b>5.</b>	<b>Propiedades físicas y químicas de los testigos de sedimento</b>	<b>179</b>
<b>6.</b>	<b>Artículo STOTEN – Baza-Varas et al. (2022)</b>	<b>205</b>

# LISTADO DE FIGURAS

---

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1	Depósitos minerales en el mundo.	14
1.2	Esquema simplificado de tipos de depósitos minerales.	15
1.3	Metodologías principales de extracción.	17
1.4	Flujo de procesos de la actividad minera.	19
1.5	Jerarquía de gestión de residuos mineros.	21
1.6	Depósitos de residuos mineros en tierra.	23
1.7	Depósitos de residuos mineros en mar.	24
1.8	Áreas costeras y submarinas afectadas por vertidos.	27
1.9	Diagrama de flujo de la realización de planes de gestión.	31
1.10	Mapa geológico de la zona de estudio.	32
1.11	Situación y mapa batimétrico de la plataforma sur de Murcia	34
1.12	Esquema de circulación en el Mar Mediterráneo.	36
1.13	Mapa batimétrico de la zona de estudio.	37
1.14	Esquema de generación de relaves y vertido al mar en Portmán.	40
1.15	Imágenes del entorno de Portmán.	41
1.16	Esquema de actuaciones de regeneración en Portmán y ejemplos.	46
1.17	Estado actual de la bahía.	47

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1	Buque oceanográfico Ángeles Alvariño y visual a Portmán desde el barco durante la campaña oceanográfica NUREIEVA (jun-jul 2018).	51
2.2	Esquema de trabajo para la obtención de testigos de gravedad.	53
2.3	Esquema de trabajo para la obtención de testigos múltiples.	54
2.4	Mapa batimétrico y testigos recuperados en la plataforma continental de Portmán.	55
2.5	Esquema de las técnicas analíticas empleadas.	58
2.6	Perfilador de testigos múltiples (MSCL).	59
2.7	Proceso de atenuación de los rayos gamma	60
2.8	Escáner de fluorescencia de rayos-X y esquema de funcionamiento.	62
2.9	Equipo de microtomografía computarizada.	64
2.10	Analizador de tamaño de partículas y separación de muestras.	65
2.11	Imágenes de las muestras bajo el microscopio.	66
2.12	Microscopio electrónico de barrido y esquema de funcionamiento.	66
2.13	Esquema del procedimiento de análisis de metales.	68
2.14	Esquema sintético para la determinación del contenido de carbono.	69
2.15	Sincrotrón Alba y esquema de funcionamiento.	71
2.16	Espectros obtenidos en el sincrotrón y proceso experimental.	72

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1	Secuencia de fotografías de la bahía de Portmán.	77
3.2	Esquema evolutivo sintético de la transformación de la bahía de Portmán.	78
3.3	Plumas de sedimento observadas en fotografías.	78
3.4	Columna estratigráfica sintética, histogramas y muestras.	80
3.5	Fotografías e imágenes de microtomografía.	81
3.6	Difractogramas del testigo GC05.	83
3.7	Aspecto general de las muestras en el microscopio electrónico de barrido.	85
3.8	Imágenes de silicatos, filosilicatos, carbonatos y óxidos.	85

3.9	Imágenes de diversos hábitos y texturas de la pirita.	86
3.10	Imágenes de galena, esfalerita y arsenopirita.	87
3.11	Propiedades físicas, GD y L*, y porosidad de tres testigos.	89
3.12	Propiedades físicas, MS y P-WV de tres testigos.	90
3.13	Composición y concentración elemental de dos testigos de sedimento.	93
3.14	Evolución en profundidad de los porcentajes de CO, Cl y CaCO <sub>3</sub> .	96
3.15	Análisis de componentes principales.	97
3.16	Espectros XANES de borde K para los estándares del arsénico (As).	98
3.17	Espectros XANES de borde K del arsénico (As) para las muestras analizadas, y cuantificación.	99
3.18	Espectros XANES de borde K del azufre (S) para las muestras analizadas.	100

#### **CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN**

4.1	Propiedades físicas y químicas de los testigos GC05, GC18 y GC52.	106
4.2	Propiedades físicas y químicas de los testigos GC19 y GC61.	108
4.3	Propiedades físicas y químicas del testigo GC16.	110
4.4	Síntesis de las ocho facies identificadas.	115
4.5	PCA filtrado por facies.	116
4.6	Agrupación de facies por unidades, perfil esquemático N-S y relación testigo a testigo NO-SE.	120
4.7	Análisis de XANES de borde K del arsénico (As) para las muestras ajustadas de los testigos MC04 y GC21.	125
4.8	Tasas de sedimentación vs. distancia al punto de vertido principal de la unidad 3.	131
4.9	Praderas de <i>Posidonia oceanica</i> 1957 vs. 2019.	133
4.10	Esquema sintético de procesos y reacciones en relación con el As y el S.	135
4.11	Modelo integrado de la evolución del depósito submarino de Portmán.	139

# LISTADO DE TABLAS

---

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1	Principales tipos de impactos generados.	25
1.2	Relación de zonas costeras y submarinas afectadas por vertidos mineros.	28
1.3	Ejemplo de consideraciones en los planes de gestión.	30
1.4	Proyectos y actuaciones de regeneración medioambiental.	44

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1	Metadatos de los testigos de sedimento analizados.	56
2.2	Listado de fotografías y ortofotos analizadas	57

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1	Grupos minerales, minerales descritos y fórmulas.	82
3.2	Porcentajes de minerales y de grupos minerales obtenidos para el testigo GC05.	84
3.3	Ecuaciones de la recta para los elementos obtenidos por la calibración.	94
3.4	Coefficientes obtenidos para la PCA y la correlación de Pearson.	97
3.5	Estándares de arsénico (As) analizados: fórmula, estado de oxidación y pico máximo de absorción.	98
3.6	Picos de máxima absorción identificados para el azufre (S).	101

## CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN

4.1	Resumen de las principales propiedades físicas y químicas de los materiales.	112
4.2	Muestras analizadas en el sincrotrón.	126
4.3	Tasas de sedimentación.	130





# RESUMEN

---

La afectación de ambientes costeros por vertidos mineros con altos contenidos metálicos procedentes de la explotación de sulfuros constituye un problema de alcance mundial. Aunque la mayoría de residuos mineros son almacenados y gestionados en tierra, en determinadas localidades buena parte de los mismos acaba llegando a las costas y al lecho marino, tanto directa —es decir, a propósito, puesto que representa una opción de vertido rápida y barata— como indirectamente.

Esta Tesis Doctoral contribuye al conocimiento de los depósitos de vertidos mineros costeros y submarinos, más inaccesibles y mucho menos conocidos que los depósitos acumulados en tierra. Nos hemos centrado en el depósito de vertidos mineros de la bahía de Portmán en La Unión, Murcia, formado por la acumulación de unos 57 millones de toneladas de residuos vertidos a lo largo de 33 años (1957-1990) de actividad minera.

En primer lugar, hemos abordado la caracterización multiparamétrica de los depósitos, mediante el análisis de testigos recuperados en la plataforma continental interna. Se han medido sistemáticamente las propiedades físicas (densidad, susceptibilidad magnética y velocidad de las ondas P) y geoquímicas (composición elemental) de los materiales, con el fin de determinar su variabilidad interna y documentar la evolución del área submarina afectada, así como las consecuencias medioambientales asociadas como, por ejemplo, la extinción local por enterramiento de las praderas de la fanerógama *Posidonia oceanica*, endémica del mar Mediterráneo.

En segundo lugar, se examina el estado de oxidación de dos elementos químicos clave: el arsénico (As) y el azufre (S), valiéndonos para ello de un útil tan potente como el Sincrotrón ALBA. El primero, especialmente, tiene una gran relevancia ecotoxicológica. Sin descartar del todo la hipótesis clásica de que algunos minerales sulfurados del As poco estables presentes en el depósito de residuos, como el oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y el realgar (AsS), procediesen de las menas explotadas —para lo que sería también necesario que hubiesen sobrevivido al tratamiento por flotación ácida—, postulamos la hipótesis de la formación postdeposicional *in situ*, avalada por los datos proporcionados por el sincrotrón y por la presencia de compuestos orgánicos sulfurados en el mismo depósito, debidos a la actividad de bacterias sulfatoreductoras. La presencia de estos minerales en el depósito tiene importantes consecuencias en relación con la movilidad y la biodisponibilidad del As, puesto que su formación reduce la liberación de este elemento al medio circundante.

Las contribuciones de esta Tesis Doctoral deberían ser tenidas en cuenta en la toma de decisiones por parte de los organismos competentes acerca de las posibles acciones de remediación ambiental. Algunas acciones ya fueron puestas en práctica desde la finalización de la actividad y de la acumulación de los vertidos mineros asociados (en tierra), pero fueron paralizadas debido a la gran controversia generada. Además, deberían incluirse también como posibles acciones la no actuación o una actuación blanda de remediación. Esta Tesis Doctoral aporta una nueva visión que suma posibilidades de actuación para la remediación ambiental de la zona. Al respecto, durante la elaboración de la Tesis Doctoral ha habido un intercambio fluido con la Demarcación de Costas de Murcia, del MITECO, la cual ha apoyado y facilitado en todo momento las investigaciones realizadas, incluso en lugares de acceso restringido. El caso de estudio de Portmán podría servir de referente para otros lugares del mundo —que no son pocos— afectados por problemáticas semejantes.

## Resum

L'afectació d'ambients costaners per abocaments miners amb alts continguts metàl·lics procedents de l'explotació de sulfurs constitueix un problema d'abast mundial. Tot i que la majoria de residus miners són dipositats i gestionats a terra, en certs llocs bona part acaba arribant a les costes i al fons marí, tant directament —és a dir, expressament, donat que representa una opció d'abocament ràpida i barata— com indirecta.

Aquesta tesi doctoral contribueix al coneixement dels dipòsits d'abocaments miners costaners i submarins, més inaccessibles i molt menys coneguts que els dipòsits acumulats a terra ferma. Ens hem centrat en el dipòsit de residus miners de la badia de Portmán a La Unión, Múrcia, format per l'acumulació d'uns 57 milions de tones de residus abocats al llarg de 33 anys (1957-1990) d'activitat minera.

En primer lloc, hem abordat la caracterització multiparamètrica dels dipòsits, mitjançant l'anàlisi de testimonis recuperats a la plataforma continental interna. S'han mesurat sistemàticament les propietats físiques (densitat, susceptibilitat magnètica i velocitat de les ones P) i geoquímiques (composició elemental) dels materials, al fi de determinar llur variabilitat interna i documentar l'evolució de l'àrea submarina afectada, així com les conseqüències mediambientals associades com, per exemple, l'extinció local per enterrament de les prades de la fanerògama *Posidonia oceanica*, endèmica de la mar Mediterrània.

En segon lloc, s'examina l'estat d'oxidació de dos elements químics clau: l'arsènic (As) i el sofre (S), emprant una eina tan potent com el Síncrotró ALBA. El primer, especialment, té una gran rellevància ecotoxicològica. Sense descartar del tot la hipòtesi clàssica de que alguns minerals sulfurats de l'As poc estables presents al dipòsit de residus, com l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) i el realgar (AsS), provinguessin de les menes explotades —per la qual cosa seria també necessari que haguessin sobreviscut al tractament per flotació

àcida—, postulem la hipòtesi de la formació postdeposicional *in situ*, avalada per les dades proporcionades pel sincrotró i per la presència de compostos orgànics sulfurats en el mateix dipòsit, deguts a l'activitat de bacteries sulfatoreductores. La presència d'aquests minerals en el dipòsit té importants conseqüències en relació amb la mobilitat i la biodisponibilitat de l'As, atès que la seva formació redueix l'alliberament d'aquest element cap al medi circumdant.

Les contribucions d'aquesta Tesi Doctoral haurien de ser tingudes en compte en la presa de decisions per part dels organismes competents en relació amb possibles actuacions de remediació ambiental. Algunes accions ja es van posar en pràctica desde la finalització de l'activitat i de l'acumulació de l'abocament miner associat, però van ser paralitzades degut a la gran controversia generada. A més, caldria considerar també com a possibles accions la no actuació o una actuació tova per la remediació.. Al respecte, durant l'elaboració de la tesi hi ha hagut un intercanvi fluid amb la Demarcació de Costes de Múrcia, del MITECO, la qual ha recolzat i facilitat en tot moment les investigacions realitzades, fins i tot en llocs d'accés restringit. El cas d'estudi de Portmán podria servir de referent per altres indrets del món —que no són pocs— afectats per problemàtiques semblants.

## Abstract

Impacts on coastal environments by discharges of heavy metal rich mining waste from the exploitation of sulphide ores constitute a global concern. Although most mining wastes are stored and managed on land, in some places a large part of them ends up in coastal regions and on the seabed, either directly —i.e. on purpose, as this represents a fast and cheap dumping option— or indirectly.

This PhD thesis contributes to the knowledge of coastal and submarine deposits resulting from mining waste disposal, which are less accessible and unknown than the ones on land. We focused our research in the mine waste deposit of Portmán Bay, in La Unión, Murcia, which formed by the accumulation of about 57 million tons of waste dumped over 33 years (1957-1990) of mining activity.

Firstly, we have addressed the multiproxy characterization of the deposit by means of the analysis of cores recovered from the inner continental shelf. The physical (density, magnetic susceptibility and P-wave velocity) and geochemical properties (elemental composition) of the materials have been measured systematically, thus allowing determining their internal variability and documenting the evolution of the impacted seafloor area, together with the associated environmental consequences such as, for instance, the local extinction because of burial of *Posidonia oceanica* meadows, a seagrass species endemic of the Mediterranean Sea.

Secondly, we have examined the oxidation state of two key chemical elements: arsenic (As) and sulphur (S), using to that end a so powerful tool like the ALBA Synchrotron. The first of these elements, in particular, is of high ecotoxicological relevance. Without completely excluding the classical hypothesis considering that poorly stable As sulphide minerals, such as orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) and realgar (AsS) could come from the exploited ores—which would imply they survived acid floatation treatment—, we postulate the hypothesis of post-depositional *in situ* formation, as supported by synchrotron data and the occurrence of organic sulphur compounds within the deposit itself due to the activity of sulfate-reducing bacteria. The presence of these minerals within the deposit has important implications with respect to the mobility and bioavailability of As, as their formation reduces the release of As to the surrounding environment.

The contributions in this thesis should be taken into account for decision making by the relevant administrations, as related to potential environmental remediation plans, which have been discussed many times, have started only once (on land) and then stopped, and are permanently pending. Actually, no action or soft action should be included amongst the various options to consider. In that respect, during our works for the thesis, we have maintained a fluent exchange with *Demarcación de Costas de Murcia* (the coastal authority), from MITECO (the relevant Ministry in Spain), which has supported and facilitated at all time our research on Portmán Bay, including sites with restricted access. Eventually, the Portmán's study case may become a benchmark for the many places in the world facing similar issues.





# PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

---

## Objetivos generales y específicos

Esta Tesis Doctoral constituye una nueva aportación, de carácter multidisciplinar, al conocimiento del depósito de residuos mineros de la bahía de Portmán, y de sus impactos ambientales. La misma tiene un cuádruple objetivo: (i) caracterizar la composición química y física de los relaves de la extensión submarina del depósito; (ii) conocer su variabilidad interna; (iii) interpretar los procesos involucrados y reconstruir el desarrollo del depósito hasta la situación actual, incluyendo también los impactos sobre los hábitats bentónicos originales; y (iv) dilucidar los estados de oxidación de elementos tóxicos, como el As, sus transformaciones y las causas subyacentes. Siendo todos ellos objetivos relevantes, el último lo es especialmente por su novedad e implicaciones ambientales.

Detrás de esta Tesis Doctoral hay un enorme esfuerzo por parte de muchas personas, realizado en el marco de proyectos europeos y estatales, y concretado en campañas de muestreo en mar y en tierra, y en la aplicación sistemática de metodologías analíticas complementarias sobre los materiales obtenidos. Del análisis sistemático de la gran cantidad de datos obtenidos, así como de su integración, interpretación, y representación gráfica se ha encargado principalmente quien suscribe. Además de técnicas que se pueden considerar clásicas, se ha aplicado sobre los numerosos testigos obtenidos una amplia batería de técnicas analíticas químicas y físicas avanzadas, no destructivas, de rápida ejecución y de muy alta resolución en las instalaciones del Laboratorio CORELAB de la *Universitat de Barcelona*, y técnicas de frontera como la luz de sincrotrón.

## Estructura de la Tesis Doctoral

Esta Tesis Doctoral contribuye al conocimiento mundial acerca de las condiciones ambientales, las dimensiones, la estructura interna, las propiedades físico-químicas, los impactos sobre el medio y la evolución de los depósitos de residuos mineros en áreas marinas costeras, una problemática de alcance global. Se trata de un amplio campo en el que la colaboración transdisciplinar es particularmente importante (Hudson-Edwards, 2016). La buena gestión de los residuos generados debe contemplarse desde la etapa previa a la ejecución del proyecto minero de que se trate, de modo que los impactos se puedan minimizar desde el inicio. Dada la magnitud de la demanda actual y prevista de metales es imprescindible acrecentar, a escala planetaria, los esfuerzos de reducción y mitigación de los efectos negativos potenciales que puedan producirse.



La Tesis Doctoral se presenta en formato clásico, y está estructurada en los siguientes capítulos:

- El **Capítulo 1** es una introducción general que ayudará al lector a situarse, en sentido amplio, en la temática de la Tesis Doctoral. Se divide en tres grandes apartados acerca de (i) la importancia de la minería para la sociedad globalizada, (ii) las modalidades de explotación minera, y (iii) la legislación sobre gestión de residuos mineros y los impactos medioambientales asociados. A continuación, se describe el área de estudio, la bahía de Portmán, y su historia minera y de impactos medioambientales, incluyendo también el punto de vista legislativo.
- En el **Capítulo 2** se presenta toda la metodología empleada. Incluye la fase de muestreo y las diferentes técnicas analíticas, describiéndose tanto el funcionamiento de los instrumentos como las características de los resultados obtenidos.
- En el **Capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos. Está subdividido en cuatro apartados, acorde a las técnicas analíticas empleadas. En primer lugar, se ilustra el análisis del relleno de la bahía y la evolución de la línea de costa. Posteriormente, se describe la estratigrafía del depósito submarino de residuos mineros de la bahía de Portmán. A continuación, se entra en la composición mineralógica de los materiales y, finalmente, el análisis de sus propiedades físicas y químicas.
- En el **Capítulo 4** se discuten conjuntamente los resultados presentados en el Capítulo 3. Está subdividido en tres apartados. En el primero de ellos, se caracteriza el depósito submarino de relaves, en el segundo se trata la especiación del arsénico (As) y del azufre (S) y en el tercero se aborda el desarrollo del depósito submarino y las principales consecuencias medioambientales observadas.
- El **Capítulo 5** recoge las conclusiones generales y se apuntan posibles líneas de investigación futura.
- El **Capítulo 6** está dedicado a la bibliografía, incluyendo los enlaces de internet citados en los capítulos previos.
- En los **Anexos**, por último, incluyen un listado de acrónimos y abreviaturas, la mineralogía de todas las muestras analizadas, un diagrama triangular con la clasificación de todas las muestras analizadas, el protocolo de apertura y fotografiado de testigos seguido, y el detalle de las propiedades físicas y químicas de todos los testigos empleados en esta Tesis Doctoral. Por último, también se incluye el artículo científico publicado durante la realización de la tesis doctoral.





# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

## **Cuestiones básicas sobre yacimientos minerales y contexto global**

- Conceptos
- Tipos de yacimientos
- Modalidades mineras y métodos de extracción
- Procesamiento del mineral y residuos mineros
- Legislación, gestión e instalaciones de residuos mineros
  - Depósito terrestre*
  - Depósito en ambientes acuáticos*
- Impactos generados por los residuos mineros
  - Impactos en tierra*
  - Impactos en ambientes acuáticos naturales*
- Planes de gestión de residuos mineros en el mar

## **Zona de estudio: la bahía de Portmán y su contexto**

- Geología regional y tipos de yacimientos minerales
- Geología marina, climatología y oceanografía
- Impacto ambiental de las actividades mineras
- Afectaciones al medio marino: estado de los conocimientos
- Regeneración y adecuación ambiental: un laberinto político y social



## 1.1. Cuestiones básicas sobre yacimientos minerales y contexto global

### 1.1.1. Conceptos

El *American Geological Institute* (AGI, 1972) define “*mineral deposit*” (entendiendo, en este contexto, el término “*deposit*” como equivalente a los sinónimos, “depósito” o “yacimiento”) sencillamente como una masa de minerales de origen natural, en forma de mena metálica o de minerales no metálicos, generalmente de valor económico, independientemente de su modo de formación. Por su parte, el *Diccionari de Geologia del Institut d’Estudis Catalans* (IEC) define: (i) “*jaciment*” —cast. “criadero”, “yacimiento”— como un lugar de la corteza terrestre que presenta una acumulación o un enriquecimiento de una sustancia mineral cualquiera, susceptible de ser explotada o no; (ii) “*dipòsit mineral*” —cast. “yacimiento mineral”— como una concentración natural de una sustancia mineral útil que, en circunstancias favorables, puede ser extraída con beneficio; y (iii) “*jaciment metal·lifer*” (o “*metàl·lic*”) —cast. “depósito mineral”, “yacimiento mineral”— como cualquier masa de mineral metálico útil, consolidado o no, susceptible de ser explotado con un beneficio (Riba, 1997). En ambos casos, AGI e IEC, se unen, por tanto, los conceptos de “mena” o “enriquecimiento”, en el sentido de concentración superior a la habitual, y de posible beneficio económico. No obstante, es bien cierto que hay también numerosos ejemplos de materiales geológicos que sin presentar ningún enriquecimiento particular sí tienen interés económico como, por ejemplo, ciertas acumulaciones de gravas, arenas y arcillas, las calizas, el granito y muchos otros tipos de roca. La Real Academia Española, por su parte, define “yacimiento” como “sitio donde se halla naturalmente una roca, un mineral o un fósil” (<https://dle.rae.es/yacimiento>), de modo que prácticamente cualquier formación geológica podría ser considerada un “yacimiento”.

En el mundo hay multitud de depósitos minerales (Fig. 1.1) e incontables explotaciones mineras de diversa naturaleza, pero su cifra total depende de qué se entiende como explotación minera. Se puede definir como un conjunto de actividades industriales que resulta en la extracción selectiva de rocas y minerales existentes en la corteza terrestre, los cuales son económicamente rentables (SGM, 2020a; ICMM, 2022). Las explotaciones mineras pueden ser de pequeña escala o artesanales, o a gran escala, con producciones muy elevadas. Generalmente, antes de llegar a la fase de explotación se requieren trabajos previos de exploración e investigación geológico-minera, o también denominado como prospección. Asimismo, después de la explotación o extracción en sentido estricto es necesario tratar y procesar el material extraído con el fin de acondicionar para su venta los productos con valor económico. De lo expuesto se desprende que el concepto de explotación minera no es equivalente al de depósito o yacimiento mineral, puesto que no todos los yacimientos son explotados, y ello por múltiples causas, como pueden ser leyes minerales bajas, menas complejas de tratar, su localización geográfica o costes excesivamente elevados en relación con la situación del mercado.

El fin último de la minería es el suministro de recursos o materias primas al resto de industrias y sectores productivos, de tal forma que la carencia de su suministro afecta al funcionamiento de la actividad industrial, lo que la convierte en una actividad estratégica en el mundo globalizado actual, ya que la inmensa mayoría de los objetos que nos rodean tiene un “origen minero”, es decir proceden de sustancias extraídas de la corteza terrestre. Históricamente, la minería ha sido ampliamente practicada desde la antigüedad, debido a la necesidad de fabricar herramientas, armas y otros utensilios resistentes. Sin embargo, desde la Revolución Industrial la demanda de minerales ha aumentado exponencialmente, con el consecuente crecimiento de la producción y del comercio internacional. Actualmente, la minería es una actividad industrial con una gran importancia socioeconómica, especialmente en los países para los que representa una fuente relevante de ingresos, si no la principal. Los países con mayor producción minera son China, Australia, Estados Unidos, Indonesia, Rusia, Brasil, Chile, Sudáfrica, Canadá, y Perú (*International Council on Mining and Metals*, 2020; WMD, 2022). Sin embargo, el crecimiento exponencial de la minería ha traído como consecuencia un aumento de los impactos medioambientales y sociales (Maus et al., 2020 y referencias incluidas), los cuales es necesario evaluar y mitigar.

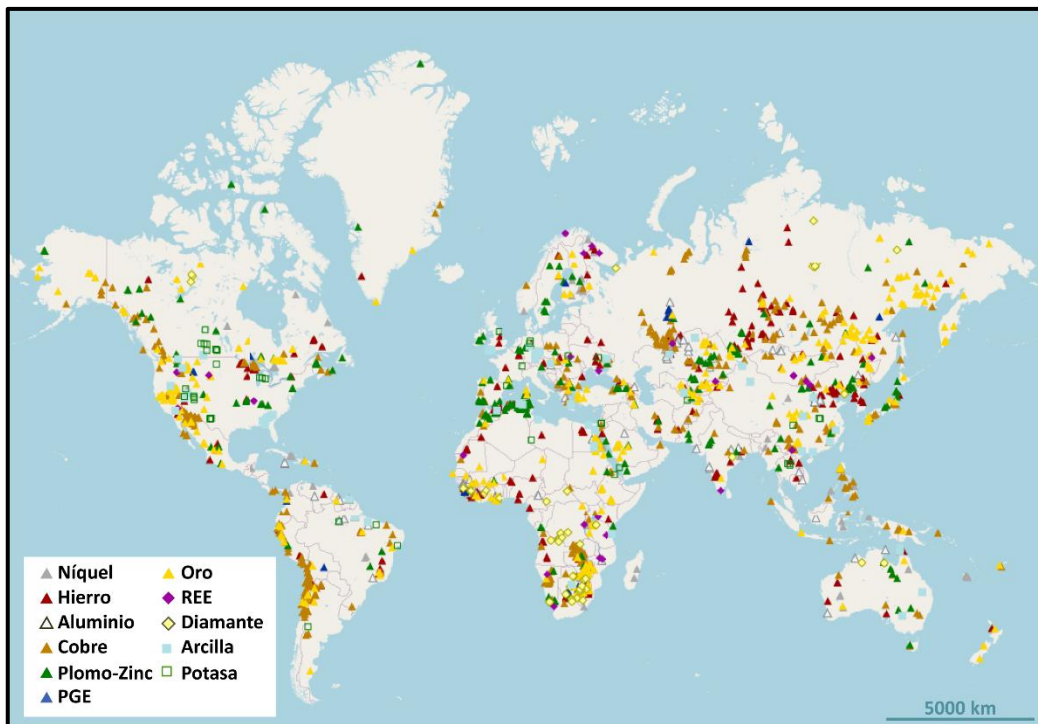


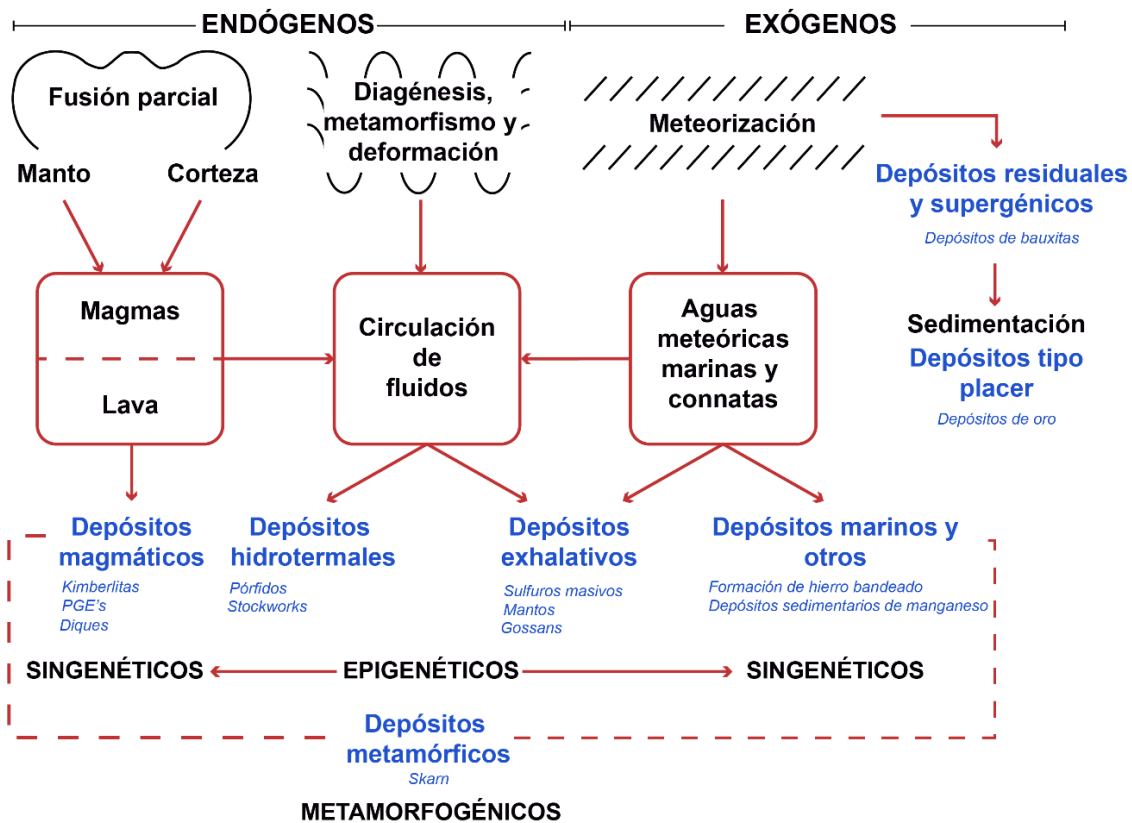
Figura 1.1. Principales depósitos minerales del mundo (modificado de <https://mrdata.usgs.gov/major-deposits/map-us.html>).

### 1.1.2. Tipos de yacimientos

Los **yacimientos minerales** —no consideramos aquí los yacimientos de hidrocarburos— son entidades que presentan grandes variaciones debido a que, por un lado, la corteza terrestre muestra una composición muy compleja y heterogénea, y por otro, a la gran variedad de procesos geológicos que en ella se dan.

Todo ello se refleja en la tipología de los yacimientos minerales, los cuales pueden ser clasificados atendiendo a criterios diversos.

Entre dichos criterios se cuentan la forma, la composición mineralógica y/o química, las estructuras geológicas a las que se asocian, y su génesis. La clasificación genética quizá es la más completa, ya que describe cómo se forman los yacimientos según el ambiente geológico con el que se relacionan y los procesos geológicos que los controlan (McQueen, 2005; Arndt et al., 2013; SGM, 2020b; SGU, 2021) (Fig. 1.2).



**Figura 1.2.** Esquema simplificado de la clasificación de los principales tipos de depósitos minerales con algunos ejemplos, acorde con su génesis, mostrando diferentes procesos de formación y modificación (adaptado de McQueen, 2005). Depósito exhalativo: depósito formado por precipitación de sulfuros provenientes de fluidos hidrotermales “exhalados” a las rocas encajantes. Depósito hidrotermal: yacimiento formado por la precipitación de metales disueltos en fluidos calientes que circulan a través de la corteza terrestre como parte de un sistema hidrotermal. Depósito magmático: yacimiento formado a partir de la cristalización directa de un magma. Depósito metamórfico: depósito afectado por cambios metamórficos, diagenéticos o por deformaciones. Depósitos residuales: yacimientos formados por la meteorización química de otras rocas. Depósito supergénico: yacimiento mineral formado a baja presión y temperatura por la interacción con fluidos descendentes. Depósitos de tipo placer: concentración de minerales causada por la acumulación de partículas más o menos consolidadas debido a procesos de meteorización y erosión primaria de rocas. Endógeno: que se origina o nace en el interior. Epigenético: depósito formado en rocas ya existentes. Exógeno: dicho de una fuerza o de un fenómeno que se produce en la superficie terrestre. Gossan: roca muy rica en hierro producida por la oxidación de un cuerpo rico en sulfuros. Singenético: formado simultáneamente a la roca que le rodea. PGE: del inglés “Platinum Group Elements”. Más información en Jović (1998), McQueen (2005), Haldar (2013) y Wise (2021).



### 1.1.3. Modalidades mineras y métodos de extracción

Las actividades mineras pueden **subdividirse en tres grandes grupos** en función de la naturaleza de los minerales y elementos objetivo. Así, existen:

- **Minería metálica.** El objetivo es la extracción de uno o más metales, los cuales se clasifican en cuatro tipos: básicos (Cu, Pb, Zn y Sn), ferrosos (Fe, Mn, Mo, Co, W, Ti, Cr), preciosos (Au, Ag, Pt) y radioactivos (Pu, U, Ra, Th) (Ministerio de la Minería del Gobierno de Chile, 2022). La obtención de los metales requiere el tratamiento o procesado de las menas. Según la complejidad del tratamiento, este requerirá mayor o menor inversión económica.
- **Minería no metálica.** El objetivo es la extracción de recursos minerales que, tras un tratamiento específico, se transforman en productos para otras industrias, como la construcción. Incluye la minería de piedra ornamental, de los llamados “minerales industriales”, de áridos y otras.
- **Minería energética.** El objetivo es la extracción de hidrocarburos y minerales de alto valor energético, como el carbón o las menas de uranio. Se trata de un tipo de minería que queda lejos del ámbito de esta tesis doctoral y que, por tanto, trataremos siempre que sea menester con la mayor concisión posible.

En España se dan los tres tipos de minería citados, con 2.665 explotaciones en producción en el año 2019 (MITECO, 2021). En minería metálica se produce Cu, Zn, Au, Ag y Pb, entre otros. En minería no metálica se producen principalmente minerales industriales (bentonita, caolín, cuarzo, feldespato, potasa, sal marina), rocas ornamentales (alabastro, caliza, cuarcita, mármol), áridos (arena, y grava), arcillas y yesos. Por último, en minería energética se producen, en cantidades muy limitadas, carbón, petróleo y gas natural.

La **metodología de extracción** depende en cada caso (Fig.1.3) de múltiples factores relacionados con la localización, el tamaño y la morfología del cuerpo mineralizado o de la formación geológica objeto de interés, sus características físicas y químicas, y la ubicación geográfica, junto con otros aspectos relevantes, como el económico, el medioambiental y el marco regulatorio concreto. El “mejor” método de explotación será aquel que proporcione la mayor tasa de retorno de la inversión, generalmente asociada a un ritmo óptimo de extracción, y que pueda desarrollarse en condiciones de máxima seguridad.



Figura 1.3. Metodologías principales de extracción minera, tanto en tierra, como en el mar (adaptado de Cummins, 2021).

La práctica de la minería se produce más habitualmente en tierra, pero también hay yacimientos minerales metálicos y no metálicos en la costa, y en el fondo y el subsuelo marinos, donde se han formado bien por transporte desde el continente, o bien por génesis *in situ* (Scott, 2011). Ejemplos de algunas actividades mineras en ambientes marinos someros se encuentran en Namibia (De Decker y Woodborne, 1996; Rogers y Li, 2002) o Indonesia (Rosyida et al., 2018) donde se extraían mediante dragado diamantes y estaño, respectivamente. Las operaciones mineras en el océano profundo, donde se conoce la existencia de importantes recursos minerales (Scott, 2011), están siendo valoradas debido al crecimiento de la demanda de metales valiosos (Sharma, 2017; Cuyvers et al., 2018; Le Meur et al., 2018), y su posible escasez contando solo con los yacimientos terrestres. Pero la minería en el océano profundo está limitada por las dificultades tecnológicas, los riesgos económicos (p. ej. Proyecto Solwara I, Banktrack, 2016; The Guardian, 2019), así como por los posibles impactos ambientales graves derivados (Canals y Ballesteros, 1997; Halfar y Fujita, 2007; Allsopp et al., 2013; Gena, 2013; Sharma, 2015; Jaeckel et al., 2016; Gollner et al., 2017; Miller et al., 2018; Christiansen et al., 2020).

#### 1.1.4. Procesamiento del mineral y residuos mineros

El **procesamiento de cuerpos mineralizados** tiene como objetivo la obtención de los minerales de interés económico (**mena**), y su separación de los minerales que carecen de dicho interés (**gangas**) (Fig. 1.4). Los **métodos de procesamiento** deben permitir, por lo tanto, la obtención de un mineral lo más puro posible y libre de agentes externos. Esto implica la reducción del tamaño de los materiales extraídos y su concentración posterior (Fig. 1.4), para lo que puede ser necesaria la utilización de procedimientos químicos y físicos. Dichos procedimientos conllevan, inevitablemente, la generación de residuos de diversa naturaleza, puesto que no todo el material objeto de tratamiento es necesariamente valioso (Roche et al., 2017).

Los **residuos mineros**, o residuos de industrias extractivas, son aquellos deshechos sólidos, acuosos o en pasta que quedan tras la investigación y el aprovechamiento de un recurso geológico, según se definen en

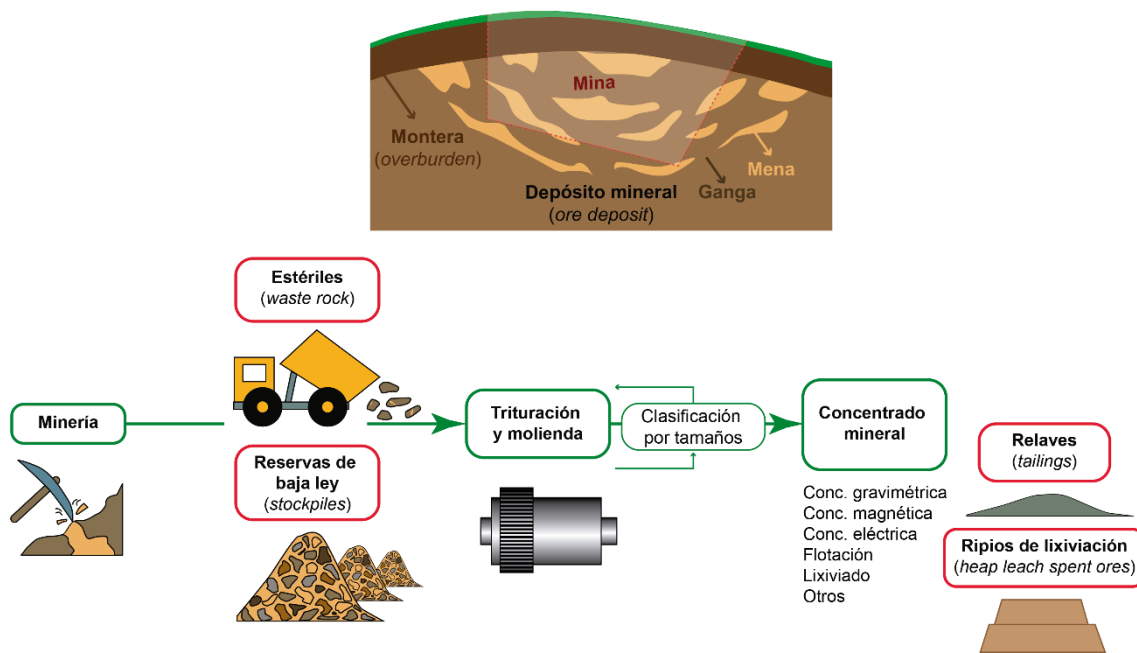
la Ley 22/2011, de 28 de julio de Residuos y Suelos Contaminados (LRSC) (BOE, 2011b). Demandas elevadas, junto con bajas concentraciones de los minerales, implican que para la obtención de cantidades económicamente rentables se generen grandes volúmenes de residuos (Maus et al., 2020 y referencias incluidas). Dichos residuos deben ser gestionados de manera adecuada, ya que tanto los propios residuos como los productos químicos empleados, si fuese el caso, son potenciales contaminantes.

Los **residuos mineros sólidos** pueden ser generados tanto durante la extracción como tras la concentración mineral (Fig. 1.4), y se clasifican, de manera simplificada, en los siguientes tipos (IIED, 2002; Ministerio de Minería del Gobierno de Chile, 2002; SGU, 2021):

1. **Montera/Recubrimiento (*overburden*)**. Material que se encuentra por encima de los niveles que se prestan a la explotación económica y que debe de ser removido para poder realizar la actividad minera.
2. **Estériles (*waste rock*)**. Conjunto de materiales producidos en grandes cantidades, cuyo valor económico no es suficiente como para considerar su recuperación. Se trata de materiales extraídos del yacimiento y que han pasado exclusivamente por un proceso de trituración. Es un residuo que se genera de manera implícita, ya que se origina al acceder a las zonas más ricas del depósito. Se acumulan formando escombreras y están expuestos a procesos de meteorización al estar en contacto directo con el aire y con el agua, lo que puede contribuir a la aparición de drenajes ácidos de mina (DAM).
3. **Reservas de baja ley (*low grade ore stockpiles*)**. Roca extraída y apilada que sí presenta un valor económico suficiente, y que será tratada con posterioridad mezclándola con rocas de mayor ley, o cuando éstas se agoten.
4. **Relaves (*tailings*)**. Material residual resultante de los procesos de tratamiento de las rocas y de concentración mineral. Consiste en lodos con partículas de tamaño de grano fino con alto contenido en agua (del orden del 50%), además de los productos químicos empleados. La cantidad de relaves generados depende de la ley de la mineralización y del volumen de roca tratada. Normalmente, se transportan mediante tuberías y son depositados en las llamadas “instalaciones de depósito de relaves” (*tailings storage facilities*). La composición de las coladas es similar a la de la roca original y suelen verterse en almacenes en tierra (balsas) o en ambientes subacuáticos.
5. **Ripios de lixiviación (*heap leach spent ores*)**. Residuo no económico generado tras la extracción de la mena después de un proceso químico conocido como lixiviación, que consiste en separar la

sustancia de interés de la roca gracias al contacto con un fluido lixivante durante un periodo de tiempo definido (p. ej. ácido sulfúrico para minerales de Cu), y que se acumula formando pilas de materiales.

6. **Otros.** Agrupan cualquier otro tipo de residuos generados de manera directa o indirecta durante la explotación, como desmontes de minas subterráneas por la construcción de galerías, escorias de fundición y/o refinación de minerales, desechos industriales y domésticos, productos químicos, restos de construcciones e instalaciones mineras abandonadas, y aún otros.



**Figura 1.4.** Esquema sintético del flujo de procesos (verde) desde el comienzo de la actividad minera hasta la obtención del concentrado mineral puro, así como algunos de los tipos de residuos mineros sólidos generados (rojo), que pueden ser reutilizados o no (adaptado de SGM, 2021a y c, y Roche et al., 2017).

El volumen y las propiedades de los residuos mineros dependen directamente de las características geológicas del cuerpo mineralizado, del método de extracción empleado, y del tipo de minería practicado, el cual a su vez determina los métodos de concentración (IIED, 2002) y la composición final del residuo. Por ejemplo, en la minería no metálica, como es el caso de los áridos o de los minerales industriales, los residuos suelen ser inertes, es decir, no experimentan procesos de degradación física o química que puedan causar deterioro medioambiental o de la salud humana. En cambio, los residuos de la minería metálica son considerados habitualmente como peligrosos, como refleja la Lista Europea de Residuos (BOE, 2002), ya que pueden generar ácidos por la transformación de sulfuros o de otros minerales metálicos, y también pueden contener otras sustancias peligrosas.

### 1.1.5. Legislación, gestión, e instalaciones de residuos mineros

Aparentemente, la minería no es una actividad sostenible desde el punto de vista medioambiental ya que, en primer lugar, los materiales extraídos no son renovables y, en segundo lugar, porque los mecanismos de extracción son muy invasivos. Durante el desarrollo de un proyecto minero, además de asegurar las ganancias económicas, se deben evaluar los impactos medioambientales antes, durante y a la finalización del mismo (Dold, 2008; Oyarzun et al., 2011). En nuestro tiempo hay una concienciación medioambiental en la sociedad seguramente mucho mayor que en épocas pretéritas, lo cual, junto con la **aparición de medidas legales**, ha forzado a las empresas mineras a contemplar seriamente los impactos medioambientales. En este contexto, una **buena práctica en la gestión de los residuos mineros** permitirá mitigar los impactos resultantes

Los países más avanzados comenzaron a implementar leyes medioambientales enfocadas a la minería a partir de los años 70 del siglo pasado. En cambio, en países en desarrollo este tipo de leyes sólo se han ido promulgando a partir los años 90. En Europa, accidentes como el de Aznalcóllar en 1998 en el sur de España (Mateos, 2001; Roche et al., 2017), o el de Baia Mare, en Rumanía en el año 2000 (Soldán et al., 2001; Damian et al., 2008), llevaron a la Comisión Europea a implantar nueva legislación, como la Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo, de 15 de marzo de 2006, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas, por la que se modificó la directiva 2004/35/CE (DOUE, 2006).

La **legislación en materia de residuos** del Estado español presenta distintos niveles de intervención, en función de las competencias de las administraciones actuantes y de la organización legislativa emanada de la Constitución Española. La LRSC (BOE, 2011b) incorpora un conjunto de preceptos y objetivos comunes acerca de la gestión de residuos a escala de la Unión Europea, y perfecciona el modelo de gestión de residuos derivado de la Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos (BOE, 1998b). La LRSC ha sido actualizada en el año 2022, derivando en la Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular (BOE, 2022). Además, la gestión de los residuos mineros en particular, o de los residuos de industrias extractivas en general, está contemplada en el 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 (BOE, 2009), modificado en 2012. La Ley 22/1973, de 21 de julio, de minas (BOE, 1973), con carácter precursor, tenía como objetivo final que la obtención y el beneficio de un recurso natural como los recursos mineros, comprometiesen “en la menor cuantía posible la afectación al medioambiente”. Además, desde el 2013, la ley 21/2013 de evaluación ambiental (BOE, 2013) indica que los proyectos, y específicamente los de industrias extractivas (Grupo 2, Anejo I), deben de someterse a un proceso riguroso de evaluación ambiental ordinaria, con carácter previo de acuerdo a lo que recoge la ley.

Los residuos mineros pueden ser considerados también como recursos potenciales, y como tales pueden ser evaluados (Dold, 2008; Lébre y Corder, 2015; Araujo et al., 2022), realizándose la gestión de los mismos según una jerarquía de prioridades (Fig. 1.5). Se establecen así los pasos generales para un buen plan de gestión de residuos, contribuyendo de este modo a que la minería devenga una actividad más sostenible (Lottermoser, 2011; Aznar-Sánchez et al., 2018). Obviamente, lo deseable sería evitar la propia generación de residuos, pero en el marco de las explotaciones mineras este es un requisito de imposible cumplimiento.



**Figura 1.5.** Jerarquía de gestión de residuos, adaptado a la gestión de residuos mineros (modificado y adaptado de Lébre y Corder, 2015).

Durante las primeras etapas de la actividad minera se suele hacer acopio de reservas de ley baja de rocas mineralizadas para su eventual aprovechamiento futuro, generalmente en el marco de actividades de reprocesamiento o reutilización. Por otro lado, residuos ya tratados y/o con cierta concentración, como los relaves, pueden verse revalorizados, especialmente si se produjesen aumentos en el precio de los metales que contengan (Manteca et al., 2014). Las industrias mineras también reciclan sus residuos utilizándolos con finalidades diversas, de manera interna y/o de cara al exterior, como la realización de obras, la construcción y mantenimiento de diques, embalses, carreteras y caminos temporales, y también para rellenos y terraplenados, entre otros (Collins y Ciesielski, 1994; Lébre y Corder, 2015; Evdokimov et al., 2016; Shreekant et al., 2016; Chindris et al., 2017; Kinnunen et al., 2018; Capasso et al., 2019; Araujo et al., 2022). La principal problemática del reciclado de residuos mineros suele ser su propia naturaleza ya que, además de contenidos más o menos altos de impurezas, es frecuente que contengan cantidades notables de elementos potencialmente tóxicos y peligrosos para el medio ambiente, y que tengan un potencial elevado de sufrir procesos de lixiviado y formación de DAM (Jamieson, 2011; Dold, 2014; Roche et al., 2017). Por estas razones, su caracterización físico-química es de gran importancia.

Aún y contando con la existencia de diversas posibilidades para el reprocesamiento o reutilización y reciclaje de residuos mineros, lo cierto es que la mayor parte de los mismos acaban depositándose en lugares **o instalaciones especialmente acondicionadas** en la llamada **etapa de eliminación**. Dichos

lugares o instalaciones son un elemento muy relevante que debe ser considerado de cara a la etapa de cierre de mina (Oyarzun et al., 2011), puesto que la regulación exige que los residuos sean almacenados de manera estable durante décadas o incluso siglos. Las depresiones naturales o artificiales son un ejemplo clásico de lugares de acumulación de residuos mineros (Dold, 2014). No obstante, también han habido y aún hay, según se mencionó anteriormente, prácticas de deposición en ambientes subacuáticos, como ríos, lagos, mares y océanos (Koski, 2012; Dold, 2014; Ramirez-Llodra, 2019).

La **selección de la localización de los lugares e instalaciones** de acumulación es una cuestión crítica en términos de operación y coste económico, y también en términos ambientales y sociales. Para la selección hay que tener en cuenta factores físicos como la climatología, la sismicidad, la topografía y la naturaleza del terreno, las redes hidrográficas, o las condiciones oceanográficas, pero también se deben considerar otros aspectos como son los legislativos, las restricciones de uso, la localización del depósito explotado, la flora y la fauna del entorno, la proximidad a núcleos de población, la presencia de elementos de interés histórico o cultural, y aún otros.

Algunas de las consecuencias de las propuestas de nuevas localizaciones (y, en ocasiones, también de las antiguas) han sido **la generación de nuevas preocupaciones medioambientales** en los entornos correspondientes, incluyendo sectores más o menos amplios de la población, y **la promulgación de nuevas regulaciones**. Un ejemplo, en el ámbito marino, es el Convenio sobre la Prevención de la Contaminación del Mar causada por Vertimiento de Desechos y otras Materias, de 1972, conocido como Convenio de Londres (Vogt, 2013), cuya versión más actualizada, conocida como Protocolo de Londres, data de 1996. Se trata de los primeros instrumentos internacionales para proteger los océanos en relación a este tipo de prácticas, promoviendo el control y la gestión adecuada de los desechos. Otro ejemplo es el Programa I de Acción Mundial para la Protección del Medio Marino frente a las Actividades realizadas en Tierra, del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (*United Nations Environment Programme*, UNEP, <https://www.unep.org/es>) adoptado por la comunidad internacional en 1995 (Vogt, 2013). Dicho programa es, de facto, el único que conecta los ecosistemas terrestres, de agua dulce, costeros y marinos en el ámbito de la protección medioambiental.

Describimos a continuación las principales características del depósito de residuos en ambientes terrestres y subacuáticos, teniendo en cuenta, cuando existe, lo dispuesto en algunos países.

#### 1.1.5.1. *Depósito terrestre*

**Las instalaciones de disposición de residuos** mineros sólidos, temporales o definitivas, son las siguientes (Ministerio de Desarrollo Productivo de Argentina, 2021; MITECO, 2021) (Fig. 1.6):

- **Depresiones naturales o artificiales (*natural or artificial depressions*).** Consisten en depresiones ya existentes en el medio natural (p.ej. lagos) o producidos en las propias cortas mineras, susceptibles de acoger residuos mineros de distinta índole.
- **Escombreras (*heaps*).** Son acumulaciones de residuos mineros depositados en superficie.
- **Balsas (*ponds*) y presas (*dams*).** Son instalaciones construidas en depresiones naturales o artificiales con el fin de decantar y acumular los residuos mineros de grano fino, los relaves, y separarlos del agua que contienen, la cual puede ser reciclada.

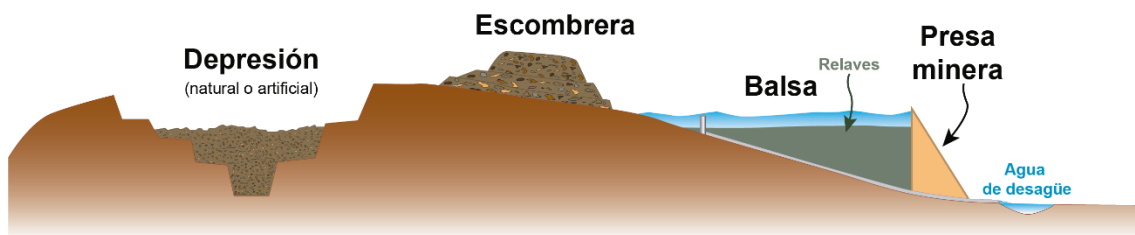


Figura 1.6. Opciones de depósito de residuos mineros sólidos en tierra.

#### 1.1.5.2. Depósito en ambientes acuáticos naturales

La constatación creciente de los graves impactos asociados al depósito terrestre (p.ej. DAM), además de factores económicos y tecnológicos, llevaron a la búsqueda de nuevas localizaciones o “soluciones” en ambientes acuáticos naturales. Este tipo de “soluciones” se comenzó a usar, generalmente para acoger relaves, a partir de los años 70 (p. ej. *Atlas Mine*, en Filipinas, o *Island Copper Mine*, en Canadá) (Ellis, Pedersen, et al., 1995; Ellis, Poling, et al., 1995). Parten del presupuesto de que la acumulación en ríos, lagos o en el mar asegura la estabilidad tanto física como química de los residuos (Vogt, 2013; Dold, 2014; Ramirez-Llodra et al., 2015). Se describen a continuación, y de forma breve, las principales modalidades, con el acento en el depósito en el mar.

- **Depósito de relaves en ríos y lagos (*riverine tailings disposal, RTD*).** El depósito se produce mediante descarga por tubería. Es una práctica muy común a lo largo de la historia de la minería. Actualmente, debido a sus catastróficas consecuencias ambientales, no se practica, excepto en algunas minas de Indonesia y Papúa Nueva-Guinea (Coumans, 2011; PT Freeport Indonesia, 2016; Mudd et al., 2020).
- **Depósito de relaves en el mar (*marine tailings disposal, MTD*).** El depósito se produce también mediante descarga por tubería. Ecológica y medioambientalmente, la profundidad de acumulación de



los residuos es considerada un factor crítico, ya que determinará cual será el ecosistema mayormente afectado. EL MTD se puede subdividir en varias modalidades, en función de la cercanía o lejanía a la costa, y de las profundidades de vertido y acumulación finales (Ramirez-Llodra et al., 2015) (Fig. 1.7).

1. **Depósito de relaves en zonas costeras someras (*coastal-shallow water tailings disposal, CTD*).** Depósito en la zona eufótica, es decir, a profundidades de agua en las que la luz aún penetra lo suficiente como para permitir la fotosíntesis. El vertido de relaves en aguas costeras someras ya no se suele poner en práctica, prefiriéndose aguas más profundas y alejadas de la costa.
2. **Depósito de relaves submarino (*submarine tailings disposal, STD*).** El depósito se produce mediante tubería submarina a profundidades relativamente someras (< 100 m). Las descargas provocan flujos gravitacionales que transportan los relaves hacia lugares más profundos, ya en la zona afótica.
3. **Depósito de relaves en océano profundo (*deep-sea tailing placement, DSTP*).** El depósito se produce a profundidades notables (> 100 m), por debajo de la zona fótica, mediante tubería submarina. También se generan flujos gravitacionales que desplazan el material hacia mayor profundidad, incluso más de 1.000 m.

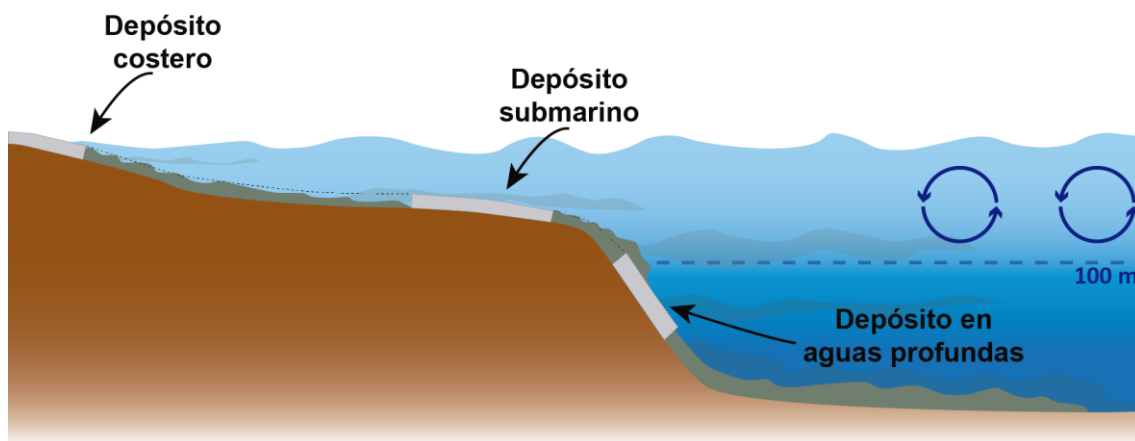


Figura 1.7. Modalidades de depósito de relaves en el ambiente marino (modificado de Vogt, 2013; Ramirez-Llodra et al., 2015).

### 1.1.6. Impactos generados por los residuos mineros

La minería, siendo indispensable, tiene una muy mala reputación social claramente negativa en la sociedad por los **impactos medioambientales que genera**. Los principales problemas de las explotaciones mineras son la ocupación y cambios de usos del suelo, la modificación del relieve, del paisaje y de las redes de drenaje subaéreas y subterráneas, la contaminación de otros recursos vitales como el agua, el suelo y el

aire, las afectaciones al ecosistema, la generación de polvo y desechos, y también impactos directos o indirectos sobre la salud humana.

Los impactos ambientales y socioeconómicos causados por la minería se pueden clasificar atendiendo a diversos criterios, según sean directos o no, a corto o a largo plazo, reversibles o irreversibles a escala humana, locales o de mayor alcance, evitables o inevitables (Oyarzun et al., 2011). Consideraremos aquí los impactos en **los espacios afectados por actividades mineras**.

### 1.1.6.1. Impactos en tierra

En tierra, la variedad de los residuos generados es muy amplia (cf. sección 1.1.4), así como los ambientes que se pueden ver afectados. En la Tabla 1.1 se resumen los principales impactos de la actividad minera en tierra (Oyarzun et al., 2011; Roche et al., 2017).

Factor ambiental	Tipo de impacto	Observaciones
<b>Aire</b>	<i>Emisiones sólidas (excl. aerosoles)</i>	El polvo emitido tiene su origen en la propia actividad extractiva, así como en el transporte de los materiales. Además, puede haber remoción eólica de los materiales de las escombreras y de otras instalaciones abandonadas.
	<i>Aerosoles</i>	La formación de aerosoles tóxicos se produce durante la explotación y, sobre todo, durante los procesos metalúrgicos relacionados con la lixiviación.
	<i>Gases</i>	Los gases generados tienen su origen principalmente en la combustión de la maquinaria empleada durante la explotación o durante los procesos metalúrgicos.
	<i>Ruido</i>	No es un residuo como sí, pero sí que tiene una afección negativa para el entorno y la sociedad.
<b>Relieve y suelos</b>	<i>Modificación del relieve</i>	Debido a la removilización de grandes cantidades de tierra.
	<i>Desertización</i>	Por la destrucción de la cobertura vegetal, lo cual además provocará mayor erosión en el terreno.
	<i>Peligros geotécnicos</i>	Desestabilización de laderas por sobrecargas o excavaciones, subsidencia por la presencia de huecos, y otros peligros.
	<i>Pérdida de las propiedades físicas del suelo</i>	Pérdida de la calidad del suelo y de su estructura edáfica, variaciones en la textura del terreno, y en el régimen hídrico o erosión inducida.
	<i>Pérdida de las propiedades químicas del suelo</i>	Contaminación por metales pesados, metaloides o hidrocarburos, acidificación, drenaje ácido, adición de sales al suelo (sulfatos).
<b>Aguas superficiales y subterráneas</b>	<i>Alteración en la dinámica fluvial</i>	Modificación de las redes de drenaje, tanto en su perfil como en su dinámica y trazado, favoreciendo inundaciones o causando sequías. Además, se incorporan partículas sólidas a la corriente, aumentando la carga de fondo y en suspensión y así como las tasas de sedimentación aguas abajo.
	<i>Pérdida de masas de agua</i>	Ocupación y relleno de lagos, embalses, bahías.
	<i>Alteraciones en el régimen hidrogeológico</i>	Variaciones en el nivel freático, en el régimen de recarga, modificaciones del flujo subterráneo.
	<i>Contaminación por metales pesados y metaloides</i>	La exposición de ciertos residuos a condiciones oxidantes puede causar su desestabilización química y, con ello, la liberación de metales pesados al medio con capacidad de migración por el mismo.
	<i>Variaciones del pH por el drenaje ácido de mina</i>	$4 \text{FeS}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 15 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FeO}(\text{OH}) + 16 \text{H}^+ + 8 \text{SO}_4^{2-}$ <p>(pirita) (agua) (oxígeno) (goethita) (acidez)</p>

**Tabla 1.1.** Principales tipos de impactos generados por actividades mineras en tierra sobre algunos factores ambientales (Oyarzun et al., 2011; Roche et al., 2017).

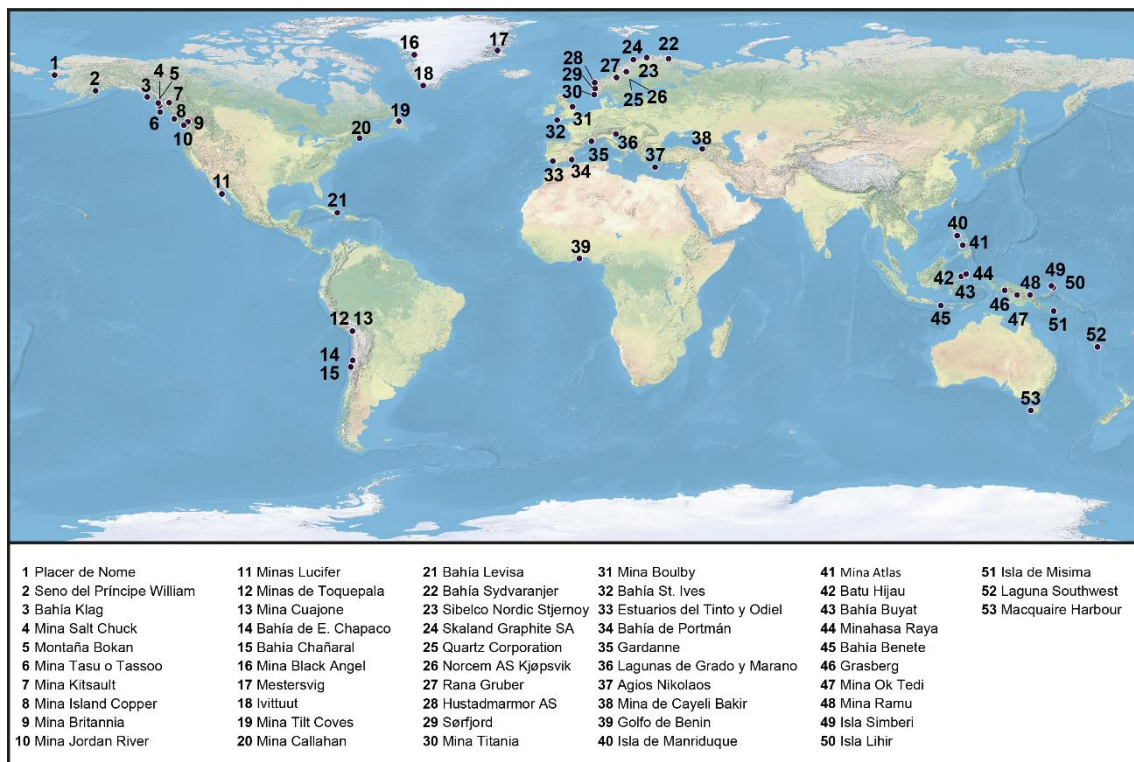
1.1.6.2. *Impactos en ambientes acuáticos naturales*

En el depósito de relaves en ambientes subacuáticos naturales deben evaluarse una serie de factores que aporten, hasta donde sea posible, conocimiento que permita minimizar los impactos ambientales. Así, es deseable conseguir condiciones reductoras estables, evitar la acción de corrientes que puedan removilizar los residuos, o que las condiciones del medio, y de los propios residuos, no permitan o no faciliten la liberación de elementos contaminantes. La literatura sobre impactos documentados en entornos submarinos, en particular, es relativamente abundante (Shimmield et al., 2010; Jamieson, 2011; Koski, 2012; Vogt, 2013; Dold, 2014; Ramirez-Llodra et al., 2015; Morello et al., 2016) (Fig. 1.8 y Tabla 1.2).

Los tipos de impactos más comunes son los siguientes:

1. **Hipersedimentación.** Cuando se produce un aumento muy notable de las tasas de sedimentación debido a la descarga de residuos mineros. Esto causa que se acumulen metros o incluso decenas de metros sobre el sedimento natural, sepultándolo de forma definitiva y sofocando organismos y hábitats.
2. **Cambios en la topografía del medio.** Resultantes de las descargas, con relleno de depresiones y formación de relieves positivos que, eventualmente, pueden llegar a emerger.
3. **Dispersión de los residuos e incremento de la turbidez** en el medio acuático. La removilización de los residuos en forma particulada desde el lugar de acumulación primario puede producirse por cambios estacionales o hiperanuales en los flujos hídricos y en la dinámica de las aguas, por el propio comportamiento de los materiales y procesos diversos en su seno, o por alteraciones de origen meteorológico y climático. La dispersión puede afectar negativamente tanto al ecosistema bentónico como al pelágico.
4. **Resuspensión** de materiales. Directamente relacionada con el impacto anterior (la resuspensión favorece la dispersión de finos). Se puede deber a múltiples causas, naturales o antrópicas (p. ej. pesca de arrastre).
5. **Inestabilidad estructural del depósito.** Las elevadas tasas de sedimentación impiden la consolidación normal del material, que acumula grandes cantidades de agua en su interior. Esto puede generar inestabilidades y favorecer la dispersión de residuos.

6. **Cambios en las propiedades físico-químicas de los materiales del lecho.** Los organismos bentónicos y de la infauna están adaptados a unas condiciones físicas (porosidad, tamaño de grano, composición mineral) y químicas (materia orgánica) determinadas del sustrato sobre o en el que viven, por lo que cualquier alteración mínimamente significativa de las mismas puede tener graves consecuencias. Por ejemplo, menores cantidades de materia orgánica en el sedimento reducirán su valor nutricional, mientras que cambios en la porosidad afectarán a la penetración del oxígeno.
  
7. **Contaminación por liberación de elementos tóxicos** debido a inestabilidades geoquímicas (procesos de disolución) que pueden implicar un aumento en la bioacumulación de tales elementos en la cadena trófica, con un impacto potencial sobre los consumidores de productos de origen acuático.
  
8. **Contaminación causada por agentes químicos** usados durante el tratamiento del mineral e incorporados a los residuos vertidos en el medio.



**Figura 1.8.** Áreas costeras y submarinas afectadas por impactos causados por vertidos, directos o indirectos, de residuos mineros modificada de (Koski, 2012; Vogt, 2013; Ramirez-Llodra et al., 2015; Morello et al., 2016; Vare et al., 2018; Søndergaard y Mosbech, 2022). Ver detalle en la Tabla 1.2.

<b>País</b>	<b>Número</b>	<b>Mina/lugar</b>	<b>Menas principales</b>	
Australia	53	Macquaire Harbour (estuario)	Cu	
	7	Mina Kitsault	Mo	
	9	Mina Britannia	Cu, Zn	
Canadá	8	Mina Island Copper	Cu, Zn	
	10	Mina Jordan River	Cu	
	19	Mina Tilt Coves	Cu	
	6	Mina Tasu o Tassoo	Fe, Cu	
Chile	14	Bahía de Ensenada Chapaco	Fe	
	15	Bahía Chañaral	Cu	
Cuba	21	Bahía Levisa	Ni	
	1	Placer de Nome	Au	
Estados Unidos	2	Seno del Príncipe William	Cu	
	5	Montaña Bokan	U	
	3	Bahía Klag	Au, Ag	
	4	Mina Salt Chuck	Cu, Ag, Au	
	20	Mina Callahan	Zn, Cu	
España	33	Estuarios del Tinto y del Odiel	Cu	
	34	Bahía de Portmán	Zn, Pb, Ag	
Filipinas	41	Mina Atlas	Cu	
	40	Isla de Marinduque	Cu	
Francia	35	Gardanne	Al	
Grecia	37	Ágios Nikolaos	Al	
	16	Mina Black Angel	Zn, Pb	
Groenlandia	18	Ivittuut	Al, Ag	
	17	Mestersvig	Pb, Zn	
	46	Grasberg	Au, Cu	
Indonesia	43	Bahía Buyat	Au	
	45	Bahía Benete	Cu, Au	
	42	Batu Hijau	Cu, Au	
	44	Minahasa Raya	Au	
Italia	36	Lagunas de Grado y Marano	Hg	
México	11	Minas Lucifer	Cu, Mn	
	22	Bahía Sydvaranjer	Fe	
	29	Sørfjord	Cu, Pb, Zn	
	23	Sibelco Nordic Stjernoy	Sienita nefelínica	
	24	Skaland Graphite SA	Grafito	
Noruega	25	Quartz Corporation	Cuarzo	
	26	Norcem AS Kjøpsvik	Caliza	
	27	Rana Gruber	Fe	
	28	Hustadmarmor AS	Mármol	
	30	Mina Titania	Ti	
	52	Laguna Southwest	Ni	
Nueva Caledonia	51	Isla de Misima	Au	
	Papúa-Nueva Guinea	50	Isla Lihir	Au
		49	Isla Simberi	Au

País	Número	Mina/lugar	Menas principales
	47	Mina Ok Tedi	Cu, Au
	48	Mina Ramu	Co, Ni
Perú	12	Minas de Toquepala	Cu
	13	Mina Cuajone	Cu
Reino Unido	32	Bahía St. Ives, Estuario de Hayle	Sn
	31	Mina Boulby	Potasa
Togo	39	Golfo de Benín	P
Turquía	38	Mina de Cayeli Bakir	Cu, Zn

**Tabla 1.2.** Relación de zonas costeras y submarinas, activas y cerradas, afectadas por impactos causados por vertidos de residuos mineros, Figura 1.8.

Las causas de los impactos mencionados pueden ser diversas, aunque en casi todos los casos destaca el **desconocimiento de las propiedades físico-químicas de los residuos generados**, los cuales dependerán también del tipo de depósito mineral explotado, la **falta y ausencia de monitoreo** y de **una gestión de residuos** adecuada durante el periodo de explotación. Dold (2014), en su trabajo sobre los depósitos de relaves en el mar, indica que el primer paso para realizar una buena gestión de los residuos es la caracterización geoquímica y mineralógica de los mismos antes de ser almacenados o depositados, así como un estudio en detalle del medio receptor con el fin de asegurar su estabilidad geoquímica. Esto implica, en el caso de vertidos al mar, que también es necesario un estudio de detalle de las condiciones oceanográficas, de los sedimentos marinos, de la microfauna y la macrofauna, y de la columna de agua. Las consecuencias de dichos impactos pueden manifestarse al cabo de periodos de tiempo cortos, o pueden persistir durante periodos de tiempo largos a escala temporal humana. Todas ellas tienen en común **la degradación física y de la calidad ambiental del medio, incluyendo una reducción importante de la biodiversidad.**

### 1.1.7. Planes de gestión de residuos mineros en el mar

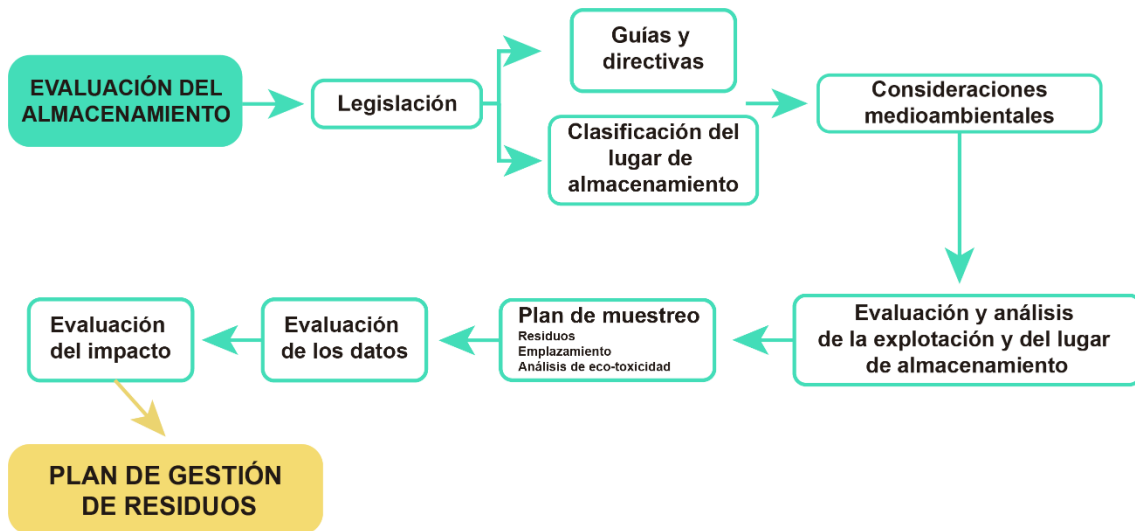
La legislación tiene como objetivo que los planes de gestión de residuos mineros sean viables y que se lleven a cabo de la mejor manera posible (Vogt, 2013), garantizando la selección más adecuada de los mismos para su ubicación y así minimizar los impactos. Debe conocerse, por tanto, **qué se considera como buenas o malas prácticas en la gestión de residuos mineros o extractivos.**

En el ámbito continental, los planes de gestión son más conocidos, más sencillos de poner en práctica atendiendo a las condiciones de accesibilidad de los lugares de vertido. No ocurre lo mismo en el caso de la gestión de residuos mineros en entornos submarinos, no solo por su aún corto desarrollo histórico, sino también por el propio desconocimiento del medio receptor.

Diversas instituciones y agencias gubernamentales han preparado una serie de guías y documentos para ayudar a las compañías mineras a evaluar el vertido de residuos mineros en el mar (Shimmield et al., 2010; Vogt, 2013; Walder, 2015; Vare et al., 2018; Ramirez-Llodra, 2019). Dichos documentos establecen las pautas y pasos a seguir para lograr una buena caracterización tanto de los residuos como del medio receptor, facilitando así la elaboración de un buen plan de gestión (Fig. 1.9 y Tabla 1.3).

<b>Consideraciones técnicas</b>	
1	Los residuos no deben contener componentes tóxicos solubles. Además, los agentes químicos empleados en el procesamiento del mineral deben de ser fácilmente degradables.
2	Los residuos lodosos no deben contener burbujas de aire, para lo que se instalarán sistemas adecuados.
3	Los residuos lodosos deberán de tener al menos un 30% de sólidos.
4	Los residuos deben de ser mezclados con agua marina para alcanzar la densidad adecuada y que no se dispersen, facilitando su transporte y depósito mediante flujos de gravedad.
5	Se deben añadir floculantes para favorecer la decantación de las partículas más finas.
6	La tubería de descarga se debe instalar de la manera más adecuada para lograr las condiciones de vertido más adecuadas.
7	El punto de descarga debe situarse debajo de la picnoclina, evitando así que las plumas de partículas en suspensión se mezclen con las aguas superficiales.
<b>Consideraciones sobre los residuos</b>	
1	Deben aplicarse planes de muestreo. sistemático
2	Caracterización de las propiedades físicas.
3	Caracterización de las propiedades químicas.
4	Otros análisis.
<b>Consideraciones sobre el área de depósito</b>	
1	Condiciones batimétricas y oceanográficas adecuadas, que eviten la dispersión de los residuos.
2	Tener en consideración el área de depósito desde un punto de vista biológico y de usos.
3	Favorecer el desarrollo de condiciones anóxicas.
4	Certificar la ausencia de procesos de removilización del residuo, como <i>upwellings</i> y otros tipos de corrientes.
<b>Condiciones de los permisos</b>	
1	Deben incluir condiciones sobre las prácticas a emplear.
2	Deben establecer criterios específicos de seguimiento y evaluación estandarizados.
3	Deben incluir un programa de monitorización.

**Tabla 1.3.** Algunas de las consideraciones a seguir durante la elaboración de un plan de gestión de residuos mineros en el ambiente marino.



**Figura 1.9.** Diagrama que ilustra los pasos a seguir durante la elaboración de un plan de gestión de residuos mineros en un posible lugar de vertido en el mar (adaptado y modificado de Walder, 2015).

## 1.2. Zona de estudio: la bahía de Portmán y su contexto

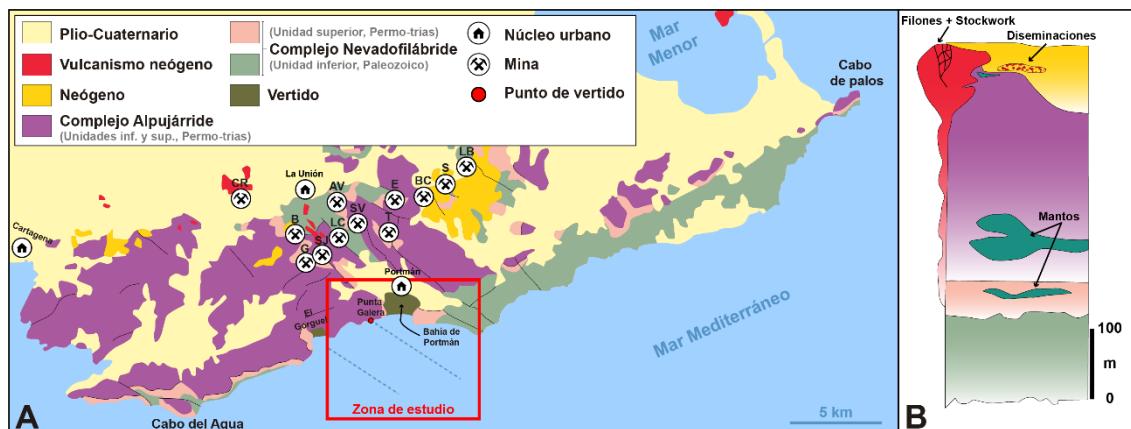
### 1.2.1. Geología regional y tipos de yacimientos minerales

La **bahía de Portmán** se encuentra a los pies de la sierra minera de Cartagena-La Unión (Murcia, SE España), en las estribaciones orientales de la cordillera Bética. Se trata de una cadena costera de unos 25 km de longitud, orientada de este a oeste, desde Cartagena hasta el cabo de Palos, en el extremo meridional del Mar Menor, cuya máxima elevación, de 431 m, se alcanza en el cabezo de Sancti Spiritu, cerca de Portmán.

Geológicamente, la Sierra de Cartagena —como también se la denomina— pertenece a las Zonas Internas de la cordillera Bética, formada durante la orogenia alpina. Está constituida mayoritariamente por dos unidades litoestructurales (Fig. 1.10), los llamados complejos Nevadofilábride y Alpujárride, con retazos del complejo Maláguide cerca de El Gorguel, donde no ha sido desmantelado por la erosión (Manteca y Ovejero, 1992; Banos-González et al., 2017). El complejo Nevadofilábride está compuesto por rocas paleozoicas y permo-triásicas metamórficas intensamente plegadas, mientras que el complejo Alpujárride está integrado por rocas permo-triásicas y triásicas ligeramente o nada metamorizadas, además de carbonatos, que son la litología predominante (Manteca y Ovejero, 1992). Los esfuerzos compresivos ocurridos durante el levantamiento de la Sierra en distintas etapas favorecieron los procesos de metamorfismo, asociados al emplazamiento de mantos de cabalgamiento de cientos de kilómetros de recorrido (Manteca y Ovejero, 1992; Banos-González et al., 2017).



A finales del Oligoceno y principios del Mioceno se produjo una gran transgresión que determinó la acumulación de sedimentos marinos sobre los complejos béticos, favorecida por la erosión y la exposición previas del orógeno (Manteca y Ovejero, 1992; Serrano et al., 2006). Un posterior levantamiento dejó los depósitos marinos en condiciones subaéreas. Por otro lado, tras el cese de la actividad tectónica se produjo una etapa de distensión que provocó profundas fracturas en la corteza las cuales, a su vez, favorecieron la migración de magmas hasta la superficie, formándose así el Complejo Volcánico de Cartagena y del Mar Menor, coetáneos con los de Mazarrón y Cabo de Gata. Esta actividad magmática se desarrolló en tres etapas desde finales del Mioceno hasta el Plio-Pleistoceno: entre 11 y 7,5 M.a., 7 y 5,7 M.a. y 2,6 y 2 M.a. (Banos-González et al., 2017).



AV: Agrupa Vicenta; B: Brunita; BC: Buen Consejo; CR: Cabezo Rajao; E: Emilia; G: Gloria; LC: La Crisoleja; S: Sultana; SJ: San José; SV: San Valenin; T: Tomasa

**Figura 1.10.** Mapa geológico (A) y columna estratigráfica simplificada (B) de la Sierra de Cartagena, con indicación de las principales formaciones geológicas y tipos de mineralización. En el mapa se muestra también la ubicación de las minas y núcleos urbanos principales. En el mapa se muestra también la ubicación de las minas y núcleos urbanos principales (modificado de Manteca & Ovejero, 1992; Banos-González & Baños Páez, 2013; Manteca et al., 2014; López-García et al., 2017). El recuadro rojo delimita la zona de estudio de esta tesis doctoral.

Los **yacimientos minerales** de la Sierra de Cartagena están relacionados genéticamente con la actividad magmática durante el levantamiento inicial. Dicha actividad favoreció la circulación de fluidos hidrotermales ricos en metales (Fe, Mn, Pb, Zn, Ag, Cu) y la generación de los consecuentes procesos de alteración asociados. El interés económico de las mineralizaciones así formadas llevó a delimitar, una área rectangular alargada, de unos 10 x 5 km, con dirección aproximada NE-SO, conocida como “distrito minero de Cartagena-La Unión”, centrada en la localidad de La Unión (Pérez de Perceval Verde et al., 2010; Aulados, 2022).

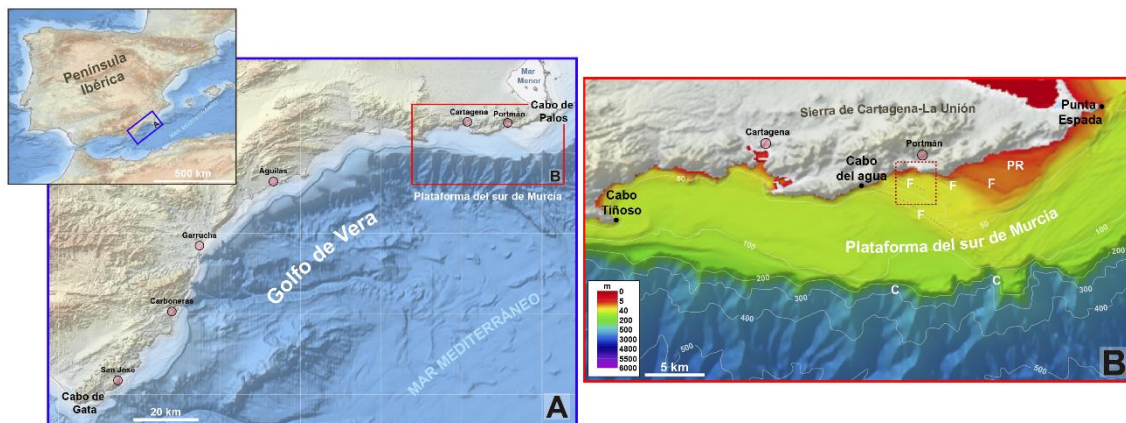
Históricamente, los yacimientos de dicho distrito se han agrupado según la morfología de los cuerpos mineralizados (Manteca y Ovejero, 1992; Banos-González y Baños Páez, 2013; Manteca et al., 2014; López-García et al., 2017; Roche et al., 2017; López-García y Oyarzún, 2018), distinguiéndose los siguientes morfotipos, ilustrados en la Fig. 1.10:

1. **Mantos (*stratabound ore deposits*)**. Son mineralizaciones estratiformes; es decir, confinadas en una unidad estratigráfica determinada. En el distrito minero que nos ocupa hay dos mantos, pseudo-concordantes con los complejos Alpujárride (primer manto, en calizas) y Nevadofilábride (segundo manto, en mármoles). Se trata de mantos de considerable espesor: 80 m el primero, y 25 m el segundo. Presentan dos paragénesis minerales distintivas, una formada por clorita-sulfuros-carbonatos-sílice (manto piritoso), y otra formada por greenalita-magnetita-sulfuros-siderita-sílice (manto de silicatos).
2. **Diseminaciones (*disseminated ore deposits*)**. Son mineralizaciones irregulares, dispersas y sin límites definidos, que, rellenan poros y fisuras de la roca, y tienen un tamaño de grano muy fino. En el distrito de Cartagena-La Unión, están asociadas a los sedimentos marinos miocenos, tratándose principalmente de mineralizaciones de esfalerita (ZnS), con pirita (FeS<sub>2</sub>), marcasita (FeS<sub>2</sub>) y galena (PbS) como fases minoritarias.
3. **Filonos y vetas (*veins*)**. Son mineralizaciones diseminadas con límites bien definidos. Suelen formar cuerpos tabulares inyectados a favor de planos de falla. Pueden tener longitudes considerables (500 m a 1 km) y acostumbran a ser de poco espesor (1 m). Su importancia económica en la sierra ha sido escasa en época reciente.
4. **Stockworks**. Estructuras formadas por múltiples vetas orientadas aleatoriamente en distintas direcciones por las que se ha extendido la mineralización. A diferencia de las mineralizaciones que se hallan en grandes filones o vetas únicas o con orientaciones similares, la irregularidad de los depósitos de tipo *stockwork* obliga a menudo a explotar el yacimiento de manera conjunta (<https://glosarios.servidor-alicante.com/geologia/stockwork>). En el distrito minero de Cartagena-La Unión, la mineralización más común de los *stockworks* es de tipo Pb-Zn-(Ag), y también incluye minerales ricos en Sn y diversos óxidos.
5. **Zonas de oxidación en monteras (*oxidation zone in gossans*)**. Se trata de mineralizaciones formadas por procesos supergénicos intensos de oxidación de sulfuros cercanos a la superficie, donde se desarrollan monteras – *gossans* – con una variada mineralogía consistente en óxidos, hidróxidos, sulfatos y elementos nativos, como Ag y Cu.

### 1.2.2. Geología marina, climatología y oceanografía

El lecho marino situado frente a la bahía de Portmán forma parte de la plataforma continental del sur de Murcia, orientada de este a oeste, como la misma línea de costa, entre cabo Tiñoso y punta Espada (Fig. 1.11).

La plataforma continental es notablemente estrecha, entre 2,5 y 10 km de anchura, con su borde en torno a los 100 m (Pinna, 2013). Si bien su pendiente media es baja ( $1,2^\circ$ ), presenta algunos relieves destacados, atribuibles principalmente a paleolíneas de costa escalonadas y a lóbulos y cordones sedimentarios cementados, algunos de los cuales estarían relacionados, según Acosta et al. (2013), con fallas. En la plataforma interna oriental existe una extensa área de muy escasa profundidad, en forma de delta, asociada a varios escalones morfológicos (Fig. 1.11B), donde Acosta et al. (2013) identificaron un pavimento rocoso. La plataforma continental se abre hacia un talud abrupto —de hecho, el segmento más oriental del escarpe de Mazarrón— surcado por numerosos cañones submarinos, algunos de los cuales presentan cabeceras ligeramente encajadas en el borde de plataforma (Fig. 1.11B).



**Figura 1.11.** (A) Situación de la plataforma continental del sur de Murcia (recuadro rojo), en el extremo nor-oriental del golfo de Vera (EMODnet, 2021). El insertado de la parte superior izquierda muestra la localización general del área ilustrada. (B) Mapa batimétrico de la plataforma del sur de Murcia con efecto de relieve sombreado. Escala de profundidades en metros (no lineal). Batimetría de EMODnet (2021), y otra información de Acosta et al. (2013). El recuadro rojo punteado muestra la situación del mapa de la Figura 1.13. C: cabeceras de cañones submarinos. F: fallas. PR: pavimento rocoso.

El aporte natural de sedimentos a la plataforma del sur de Murcia es, en conjunto, escaso y de carácter episódico. No hay ningún río permanente que vierta a la misma, si no únicamente ramblas que permanecen secas la mayor parte del tiempo. Dichas ramblas solo descargan, en forma de avenidas o *flash floods*, cuando se producen episodios de lluvias intensas, generalmente de corta duración (Fernández-Salas et al., 2015; Durán et al., 2018). Según Ruiz et al. (2015), los sedimentos suelen ser de tipo terrígeno y de tamaño medio-grueso. No obstante, dadas las características de la plataforma del sur de Murcia, es probable que haya una contribución significativa de sedimentos biogénicos carbonatados, como ocurre en otras plataformas mediterráneas cercanas (Canals y Ballesteros, 1997; Cebrián et al., 2000). Más allá de la bahía de Portmán, alta la transparencia del agua, atribuible en gran medida a la escasez de aportes sedimentarios procedentes del continente, favorece el desarrollo de extensas praderas de fanerógamas submarinas (Ruiz et al., 2015). Los sedimentos no consolidados, por otro lado, están afectados por procesos de removilización por oleaje y corrientes litorales, principalmente durante los temporales de mar (Fernández-Salas et al., 2015).

Portmán y su entorno presentan un clima semiárido o mediterráneo seco de tipo BSk —aunque próximo a BSh— según la clasificación de Köppen, con precipitaciones escasas (menos de 300 mm anuales en La Unión), fuerte sequía estival y temperaturas cálidas. La temperatura media anual es de 17,7°C, mientras que en los meses más cálidos, julio y agosto, esta se sitúa por encima de los 25°C, y en los meses más fríos, diciembre, enero y febrero, no baja de los 10°C, según datos del período 1991-2021. Las máximas de verano, en julio y agosto, están por encima de los 30°C (Climate-Data, 2023). La velocidad media del viento no presenta grandes variaciones a lo largo del ciclo anual, con 17,3 km h<sup>-1</sup> en el mes más ventoso, febrero, y 14,1 km h<sup>-1</sup> en el mes más calmado, agosto. Los vientos más frecuentes son los del este, especialmente de marzo a octubre, seguidos de los del norte, sobre todo de noviembre a marzo. La temperatura promedio del agua de mar en superficie varía notablemente durante el año —más de 23°C de julio a setiembre, con 25° en agosto, y menos de 17°C de diciembre a abril, siendo febrero el mes más frío, con 14°C (Weather Spark, 2023).

Las **masas de agua que bañan el área de estudio y su entorno** (Fig. 1.12) proceden tanto del Atlántico a través del mar de Alborán, al oeste, como de la región septentrional de la cuenca Liguro-Provenzal a través del golfo de Valencia (SIOM, 2021). El agua atlántica (AW) entra en el mar Mediterráneo por el estrecho de Gibraltar, modificándose a medida que circula por el Mediterráneo occidental, transformándose así en Agua Atlántica Modificada (MAW). En el Mar de Alborán, la circulación de estas aguas está dominada por uno o dos giros ciclónicos, según períodos, limitados al este por el llamado Frente de Almería-Orán (Priour y Sourmia, 1994; Zarokanellos et al., 2022). La MAW saliente de estos giros viaja hacia el este siguiendo la costa argelina incorporada a la Corriente de Argelia (Millot, 1999; Liste Muñoz, 2010), aunque también puede ser recirculada directamente hacia las costas murcianas (Vargas-Yáñez et al., 2002). Por su parte, la Corriente de Argelia, y las inestabilidades que la caracterizan (remolinos o *eddies*), alcanzan el estrecho de Sicilia donde se bifurca en dos ramas, una que viaja hacia el Mediterráneo Oriental, y otra que viaja hacia la cuenca Liguro-Provenzal al norte, donde pasará a llamarse Corriente del Norte (Millot, 1999). Dicha corriente se desplaza hacia el oeste y el sur paralelamente a las costas francesas y españolas hasta alcanzar el canal de Ibiza y, posteriormente, el sur de Alicante y Murcia (Fig. 1.12).

La zona estricta de investigación en la que se centra esta tesis doctoral está situada en la plataforma continental interna frente a la línea de costa actual de la bahía de Portmán, hasta 55 m de profundidad máxima y hasta 4300 m de distancia de la misma (Fig. 1.13). Las coordenadas que delimitan dicha zona son 37° 33' 30" N – 37° 35' 00" N, y 0° 51' 50" O – 0° 50' 00" O, para una superficie total de 10.2 km<sup>2</sup> aproximadamente, de los cuáles 0.9 km<sup>2</sup> corresponden a la parte emergida de los vertidos y 9.3 km<sup>2</sup> a la parte sumergida. Nótese que la franja de profundidad comprendida entre 0 y 10-22 m, según los sectores, no fue investigada por razones de seguridad de los buques oceanográficos, ya fuese por cuestiones de calado en toda la zona y de proximidad a la costa rocosa en el sector del Lastre-Islole de Rodos-La Chapa, al sudeste de la bahía (Fig. 1.13).

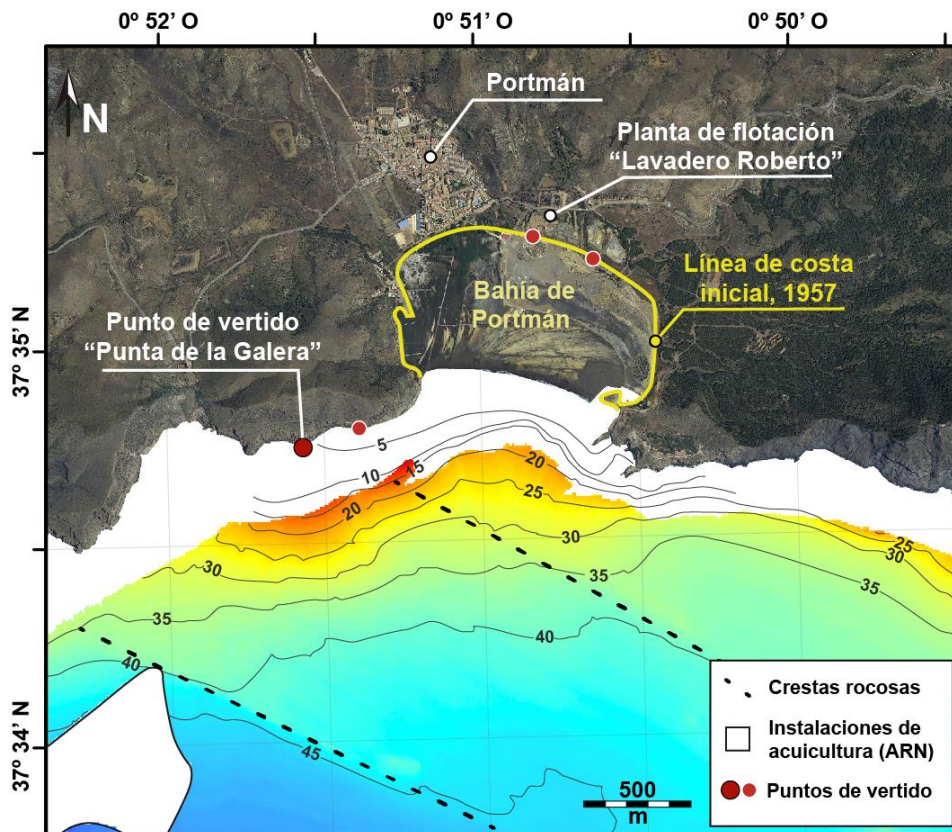


**Figura 1.12.** Esquema de la circulación en el mar Mediterráneo occidental basada en Prieur y Sournia, (1994); Millot (1999); Vargas-Yáñez et al. (2002); Millot y Taupier-Letage (2005); Buffett et al. (2013); y Jiménez-Espejo et al. (2015). AOF. Frente de Almería-Orán.

Los trabajos sobre la dinámica oceanográfica y sedimentaria en la bahía de Portmán y sus inmediaciones son bien escasos. El más antiguo es el de Pauc y Thibault (1976), en el que se destaca el papel de la mar de fondo en la hidrodinámica de la bahía. Estos autores destacan un régimen de invierno con oleaje del SSO y circulación en sentido horario dentro de la bahía, y un régimen de invierno verano con oleaje del SSE y circulación antihoraria dentro de la bahía, además de señalar que dicha circulación favorece la acumulación de sedimento en suspensión en el interior de la propia bahía. En ese antiguo estudio se constató, por tanto, y dado que el efecto de la marea es de muy escasa relevancia, que la dinámica de la zona está dominada por la acción del oleaje y las corrientes litorales. El oleaje con en el frente costero de Portmán, caracterizado por una notable estacionalidad y gobernado los vientos de levante o del suroeste, muestra una notable capacidad para removilizar sedimentos, habiendo provocado el basculamiento de la playa actual (Pavía-Balius, 2014). Con todo, los mayores eventos de removilización de sedimentos ocurren durante los temporales de mar (Pauc y Thibault, 1976; Acosta et al., 2013). El transporte potencial de arenas en esta zona tiene una dirección predominante de sur a norte, con profundidades de removilización de hasta 9,5 m. No obstante, la tasa de transporte en un año medio es baja, aunque alcanzar los 90.000 m<sup>3</sup>/año (Pavía-Balius, 2014).

Como es natural, el fondo marino original fue intensamente modificado por la acumulación masiva de relaves mineros, como lo prueba el aterramiento de gran parte de la bahía y el avance mar adentro de la línea de costa. Esta situación debió conllevar, en la parte sumergida, una somerización generalizada, especialmente en los sectores más próximos al principal punto de vertido, en Punta de la Galera, y a una línea de costa en avance continuo. De hecho, la acumulación de relaves habría generado un prisma litoral progradante artificial, con un *topset* adosado a la costa hasta unos 10-12 de profundidad; un *foreset* o talud progradante hasta unos 30 m de profundidad; y un *bottomset* hasta más de 50 m de profundidad (Fig. 1.13)

(Rodés, 2019). Aunque la mayor parte del *topset* no ha podido ser cartografiada por las razones expuestas anteriormente, su pendiente debe ser muy escasa, mientras que el *foreset* y el *bottomset* presentan pendientes del orden de  $3^\circ$  y  $0,4^\circ$ , respectivamente. Rodés (2019) señaló la presencia de un extenso campo de ondas sedimentarias subparalelas a las isóbatas —es decir, de dirección general oeste-este—, de 1 a 1,2 km de longitud, 0,8 a 2 m de alto y longitudes de onda de decenas de metros, en el *foreset* y en *bottomset* superior, las cuales podrían ser indicadoras de procesos de deformación y desestabilización en la pila de relaves submarina. El mismo autor observó un sistema de canales de dirección N-S que cortan perpendicularmente, o casi, dichas ondulaciones. También se observan en el lecho marino, a la altura del *bottomset* y de la parte inferior del *foreset*, y a lo largo de 800 y 1200 m, dos crestas rocosas paralelas de dirección NO-SE, de hasta 4 m de alto sobre el fondo adyacente, cuya anchura varía entre 30 y 80 m (Fig. 1.13). Dichas crestas son con toda probabilidad de origen estructural, y afloran o subafloran allí donde el recubrimiento por relaves es menos grueso. Su continuidad hacia la costa por debajo del *foreset* y el *topset*, donde el grosor de los vertidos alcanza su máxima expresión, es, por tanto, más que probable.



**Figura 1.13.** Mapa batimétrico general frente a la actual bahía de Portmán, confeccionado a partir de datos obtenidos durante la campaña oceanográfica NUREIEV-3. El área entre la línea de costa inicial de 1957 (línea amarilla) y la línea de costa actual ilustra el avance de unos 600 m de la misma debido al vertido de residuos mineros. También delimita la parte emergida del depósito de relaves, la mayor parte del cual se sitúa bajo el agua. Las líneas negras discontinuas corresponden a las crestas rocosas descritas en el texto principal. La imagen terrestre es una ortofotografía del Plan Nacional de Orfotografía Aérea (PNOA), vuelo 25/08/2011. ARN: Área restringida a la navegación. Isóbatas en metros. Los puntos rojos pequeños indican puntos de vertido secundarios utilizados a lo largo del tiempo, mientras que el punto rojo más grande sitúa el principal lugar de vertido, indicado como “Punto de vertido” en la figura (modificado de Baza-Varas et al., 2022).

### 1.2.3. Impacto ambiental de las actividades mineras

La explotación de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión ha vivido varias etapas a lo largo de su dilatada trayectoria (Manteca et al., 2005). Cartagineses y romanos ya explotaron los yacimientos de Pb y Ag, siendo el control de los mismos uno de los principales factores determinantes del establecimiento de estas sociedades en la región (Cerezo-Andreo y González-Vergara, 2016; González-Vergara, 2016). Finalizada esta etapa antigua, la explotación no se reactivaría hasta la segunda mitad del siglo XIX (López-Morell, 2003; Martínez Soto et al., 2004), principalmente mediante galerías subterráneas, época en que la Sierra Minera se convirtió en uno de los distritos mineros más importantes del mundo por su producción de Pb-Zn. Tras esta segunda etapa, que discurrió con altibajos, en 1957 se inició una tercera y última etapa, de explotación extensiva a cielo abierto, que se prolongó hasta 1990 (Pérez de Perceval Verde et al., 2010). Los distintos tipos de yacimientos minerales (*cf. sección 1.2.1*) fueron explotados en mayor o menor medida durante las etapas citadas. No obstante, en la última etapa los yacimientos más importantes fueron los mantos. A partir de 1984 también se explotaron otros tipos de depósitos ricos en ZnS aunque pobres en magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Manteca et al., 2014). La removilización de grandes volúmenes de menas minerales y su procesamiento conllevaron a la generación subsiguiente de residuos mineros de composición diversa (BOC, 1978b; Banos-González y Baños Páez, 2013; Manteca et al., 2014; Gómez-García et al., 2015; Mun et al., 2020; Rodríguez-Pachecho et al., 2023).

La historia de la minería en el entorno más cercano a Portmán tiene un hito relevante en 1930 –dentro de la segunda etapa – (Martínez Soto et al., 2004; González-Vergara, 2016), fecha en la que se constituyó la Sociedad Minero-Metalúrgica de Peñarroya (SMMP). A partir de ese mismo año, la SMMP inició un proceso de concentración de concesiones mineras bajo su control, con el objetivo de explotarlas a cielo abierto para obtener una mejor rentabilidad. Desde esta época se ampliaron explotaciones existentes y se abrieron otras nuevas (Fig. 1.10A), y también se inauguraron diversas plantas de tratamiento donde se concentraba el mineral con métodos como la concentración gravimétrica, empleado desde 1936. Más adelante, en 1940 y 1944, se inauguraron los lavaderos Regente y Coto Azul, en los que se introdujo el método de la flotación diferencial, que ayudó a relanzar la minería del distrito ya que permitía una mejor recuperación de las menas metálicas, en comparación con el método gravimétrico (Kawatra, 2011; Banos-González y Baños Páez, 2013).

La flotación diferencial es un método de concentración selectivo que se basa en la selección de los minerales objetivo según sus propiedades físicas (Bulatovic, 2007; Kawatra, 2011; Oyarzun et al., 2013; Baza-Varas et al., 2022). Es uno de los métodos de tratamiento de menas minerales más eficaces, aunque también es notablemente complejo. Su aplicación varía en función de los minerales que se desee recuperar. Consiste en la trituración y molienda de las menas y los minerales que contienen hasta tamaños de grano finos ( $<180 \mu\text{m}$ ), y en la mezcla de dicha fracción con grandes cantidades de agua, formando así lodos

muy fluidos (Fig. 1.14). El procedimiento se basa en la humectabilidad de los minerales, la cual a su vez depende de su hidrofilia o hidrofobia (Bulatovic, 2007; Kawatra, 2011).

En el tanque de flotación se inyectan aire y espumantes en el lodo con el fin de generar burbujas que favorezcan la segregación de los minerales. En la superficie del tanque se acumula una espuma cargada de minerales —el concentrado mineral—, mientras que en el fondo del tanque se deposita una pulpa lodosa —los estériles—, sin interés económico (Fig.1.14). Las partículas minerales pueden ser hidrófobas de manera natural, pero cuando esto no es así es necesario añadir a los lodos compuestos químicos de diversa naturaleza y composición, como colectores, activadores, depresantes o modificadores de pH, que impulsen la segregación mineral (Bulatovic, 2007; Kawatra, 2011).

Debido a la mejora en la recuperación mineral gracias al método de la flotación, se proyectó un nuevo y mayor lavadero en Portmán, el “Lavadero Roberto” (BOE, 1960), y se construyó, en 1953, un túnel de 2.600 m de longitud, el túnel José Maestre, para transportar el mineral hasta el nuevo lavadero, que se inauguró en 1957, iniciándose así la tercera etapa en la explotación minera de la Sierra de Cartagena-La Unión (Manteca et al., 2005; Pérez de Perceval Verde et al., 2010). En su primera época, el “Lavadero Roberto” trataba unas 1.000 toneladas de mineral bruto al día, aunque tenía capacidad para tratar 2.400 toneladas, lo que le convertía en el mayor de Europa. En los años siguientes, la planta fue objeto de diversas modificaciones que permitieron ampliar su capacidad de tratamiento, alcanzando a finales de la década de los años 80 del siglo pasado una capacidad cercana a las 10.000 toneladas diarias (Banos-González y Baños Páez, 2013).

El tratamiento por flotación diferencial es un proceso que requiere grandes volúmenes de agua (BOC, 1978b), un recurso muy escaso en la región de Murcia, por lo que fue necesario adaptar el lavadero al uso de agua de mar (BOE, 1961). Otro problema fue la enorme cantidad de residuos que se generaban y la gestión de los mismos. Si bien el método de la flotación diferencial es muy efectivo, las bajas leyes de las menas explotadas comportaron que más del 95% del mineral bruto tratado acabase incorporándose a los lodos estériles (Oyarzun et al., 2013), pasando, por tanto, a formar parte de los relaves. Así, por cada tonelada de mineral bruto se recuperaban 15 kg de galena, 20 kg de esfalerita y 50 kg de pirita, siendo el resto – 915 kg – residuo minero (Banos-González y Baños Páez, 2013).

Los relaves generados por la explotación a gran escala de los yacimientos de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión no se depositaron en instalaciones adecuadas (*cf. sección 1.1.5*), sino que la SMMP decidió verterlos directamente al mar, para lo que solicitó la correspondiente autorización a la administración, la cual le fue concedida. Tras esta primera autorización, y durante los años de explotación a cielo abierto, se produjo un laberinto jurídico en relación con las distintas concesiones para la actividad minera y los vertidos (*cf. sección 1.2.5*), con cambios en el tratamiento del mineral bruto y en la localización



del punto de vertido al mar, entre otros aspectos (Baños Páez, 2012; Banos-González y Baños Páez, 2013). Pese a la evidencia de que los vertidos directos al mar iban a producir un impacto ambiental de gran magnitud, los mismos se alargaron durante 33 años —de 1957 a 1990— hasta que en 1990 se produjo su cese, acompañados de presiones por parte de asociaciones ecologistas. Se estima que durante esas tres décadas largas se trataron 60 millones de toneladas (Mt), de las cuales 3,42 Mt fueron mena y 56,58 Mt residuos (Fig. 1.14).

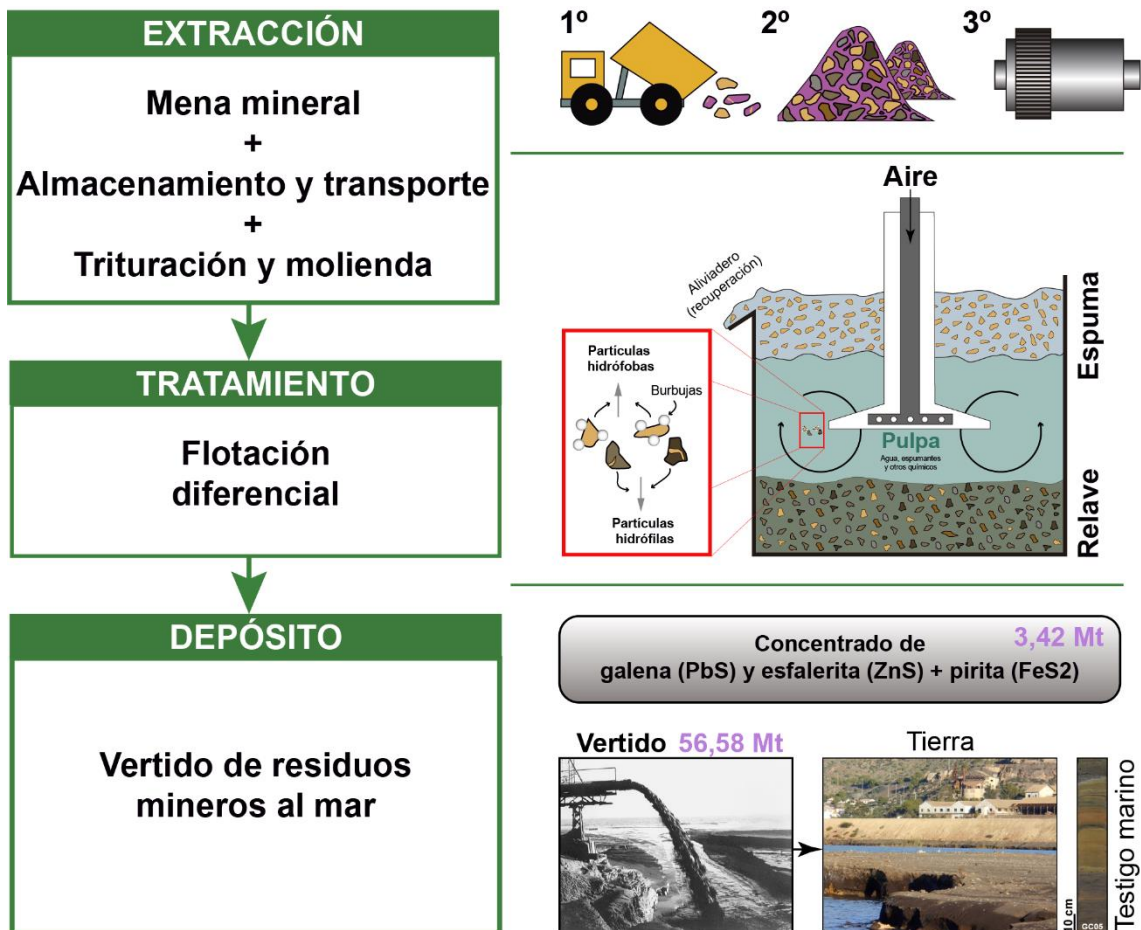
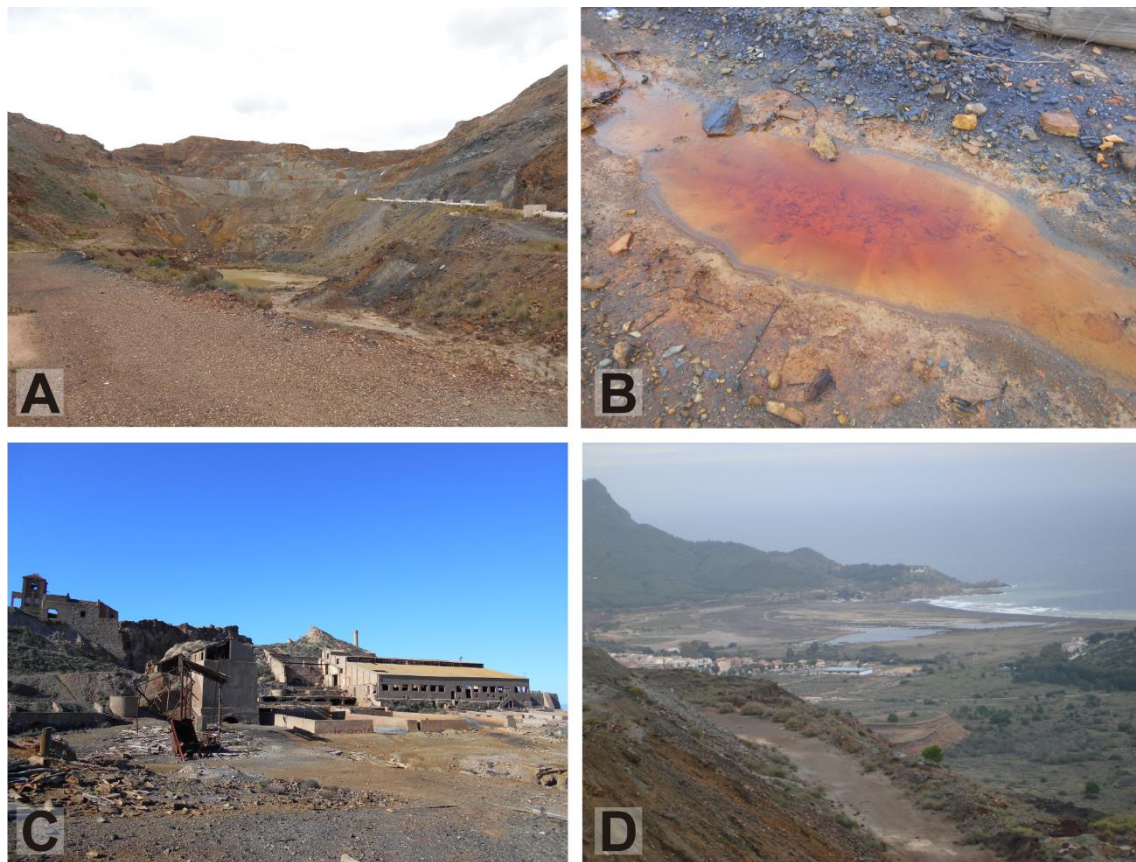


Figura 1.14. Esquema del ciclo de generación y vertido al mar de los residuos mineros en Portmán, incluyendo las fases de extracción, tratamiento y depósito.

El área de Portmán podría calificarse de “paisaje lunar” por su profunda alteración a raíz de las actividades mineras (González-Vergara, 2016). Las modificaciones superficiales más llamativas se deben a la gran cantidad de cortas mineras abiertas (Fig. 1.15A), así como a las acumulaciones de reservas de baja ley, estériles y relaves que no han sido gestionadas adecuadamente y que han provocado DAM en el entorno (cf. sección 1.1.6.1), debido a la oxidación de sulfuros (Fig. 1.15B). Además, las infraestructuras e instalaciones mineras —cuya concentración es posiblemente la mayor de toda la geografía española— fueron abandonadas sin que se las desmantelase adecuadamente (Fig. 1.15C), y actualmente representan un riesgo para la población, especialmente para los visitantes ocasionales. Por otro lado, el carácter deslocalizado y no controlado de los vertidos ha causado la removilización de los materiales,

incumpléndose también en este sentido las buenas prácticas en la gestión de residuos mineros (*cf. sección 1.1.7*). La dinámica costera y oceanográfica del lugar donde se iban a producir los vertidos no se evaluó correctamente —si es que eso importaba realmente a los responsables de la actuación—. Las corrientes y el oleaje redistribuyeron los relaves hacia el interior de la antigua bahía, provocando así el relleno de la misma y el avance subsiguiente de unos 600 m de la línea de costa en dirección al mar (Fig. 1.15D). La redistribución de los residuos por causas naturales dio lugar a la formación de un nuevo yacimiento mineral de origen antrópico rico en minerales de hierro, el cual atrajo la atención de algunas compañías mineras que llevaron a cabo tareas prospectivas hasta tiempos tan recientes como 2014, sin que se obtuviesen los resultados deseados (BOE, 2014b; Manteca et al., 2014; López-García y Oyarzún, 2018).



**Figura 1.15.** (A) Corta San José, donde se observan los desniveles generados durante la explotación minera, así como acumulaciones de estériles no gestionados removilizados por procesos exógenos (citar fuente de la foto). (B) Drenaje ácido de mina en el entorno de la corta San José. (C) Instalaciones abandonadas en la mina Crisoleja, en el cabezo de Sancti Espíritu. (D) La bahía de Portmán en 2015, rellena por los relaves vertidos al mar. A mitad de la fotografía, a la izquierda, se observa la localidad de Portmán. La fotografía se tomó desde una de las acumulaciones de estériles de la corta San José en el llamado “camino del 33”. Fotografías de la autora.

#### 1.2.4. Afectaciones al medio marino: estado de los conocimientos

En contraste con el medio terrestre, la evaluación de los impactos de vertidos mineros en el medio marino suele ser más dificultosa y costosa, incluyendo la necesidad de disponer de medios específicos, como

embarcaciones, métodos geofísicos y sistema de muestreo *ad hoc*. Tanto las dificultades como el coste aumentan a medida que lo hace la profundidad de agua. Por tanto, no es de extrañar que, en general, el número de disposiciones legales y de estudios sobre los ecosistemas marinos afectados y, especialmente, los situados a mayor profundidad, sea escaso. La misma situación se da para otros tipos de impactos antropogénicos en el medio marino como, por ejemplo, los derivados de actividades pesqueras, como la pesca de arrastre, la cual tiene un fuerte impacto sobre la integridad del lecho marino y, por tanto, los hábitats bentónicos especialmente. Además, a semejanza de los vertidos mineros, pueden alterar de forma drástica los flujos naturales de sedimento, y favorecer la exportación del mismo hacia zonas más profundas, llegando en casos extremos al sellado completo del fondo marino natural (Ferré et al., 2008; Puig et al., 2012; Payo-Payo et al., 2017).

En el caso concreto de la bahía de Portmán, y desde el punto de vista legal y normativo, una de las pocas menciones que se hace a la afectación de los vertidos mineros sobre el medio marino aparece en la resolución de 10 de febrero de 2011 publicada en el Boletín Oficial del Estado (BOE, 2011a) en la Declaración de Impacto Ambiental del proyecto “Regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán”. Hace referencia tanto a la situación actual —causada por actividades del pasado— como a la futura. Respecto a la situación actual, se indica que *“el vertido se extiende hasta una profundidad de 150 m, ha generado una brecha (sic) de 10 km<sup>2</sup> en las aguas costeras sepultando la pradera de Posidonia oceanica que debería ser un continuo en esta zona”*. También señala que *“todos los hábitats encontrados en la zona infralitoral superior han sido totalmente alterados y colonizados casi únicamente por Corallian elongata (sic), especie con un marcado carácter nitrófilo. Dentro de la fauna más frecuente aparece el serpúlido filtrador Myxicola infundibulum, característico de zonas contaminadas por residuos urbanos e industriales, al igual que el briozoo Schizoporella errata”*. En la misma resolución se hace referencia a los niveles de contaminación en organismos vivos, tomando como referencia las poblaciones de cabo de Palos. Así, a partir del análisis de lapas (*Patella caerulea*) y mejillones (*Mytilus g*), se constatan *“entre cuatro veces más de Cd y As, entre 7 y 9 de Zn, y hasta 10 veces más para el Pb”* en los especímenes de la zona de Portmán.

En cuanto a escenarios de futuro —téngase en cuenta que la resolución citada se refiere a la Declaración de Impacto Ambiental del proyecto “Regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán”—se advierte que los impactos serán causados principalmente por el dragado de sedimentos y el vertido de lixiviados desde balsas temporales, lo que provocaría el aumento de la turbidez, la solubilización de contaminantes, la modificación de la batimetría, derrames, y destrucción del hábitat y de los recursos pesqueros, para lo que se proponen diversas medidas preventivas y correctoras.

La escasez de información sobre los efectos ambientales de los vertidos mineros en el medio marino a que nos referíamos antes, en general, también se ve reflejada en la disponibilidad de literatura científica sobre

el caso de la bahía de Portmán. Así, mientras que la mayor parte de las investigaciones realizadas se han centrado en la parte emergida (Baza-Varas et al., 2022 y referencias incluidas), las específicas sobre el medio marino se han focalizado principalmente en el estudio de los efectos de la acumulación de metales sobre especies de peces comerciales (Martínez-Gómez et al., 2012; Llull et al., 2017), mejillones salvajes y cultivados (Benedicto et al., 2008; Mestre et al., 2017), macroinvertebrados (Cesar et al., 2004, 2009) y la meiofauna (Gambi et al., 2020). También se han realizado otras investigaciones con distintos enfoques. Por ejemplo, Alorda-Kleinglass et al. (2019) abordaron el estudio de las descargas submarinas de aguas subterráneas (DAS; en inglés *submarine groundwater discharge*) y el intercambio de aguas de porosidad (*porewater exchange*, PEX) como vías de llegada de los metales a las aguas marinas. Concluyeron que la mayor parte de metales eran liberados por PEX y que este proceso afectaba principalmente a la removilización de metales acumulados en las capas más superficiales del depósito. Las DAS, por su parte, serían la principal fuente de Fe disuelto, con una afectación a escalas mayores. Además, indicaban la existencia de una barrera geoquímica rica en Fe que reducía de manera significativa las concentraciones de metales disueltos en las aguas costeras. Bourrin et al. (2021) investigaron la resuspensión de partículas y de metales en el agua marina debido a perturbaciones del fondo marino, naturales o antropogénicas, como la pesca de arrastre, evidenciada por la presencia de huellas de arrastre encima mismo de los vertidos (Rodés, 2019). Comprobaron que, una vez resuspendida, la fracción más fina se mantenía en suspensión al menos durante tres horas, con concentraciones de metales relativamente altas después del evento de resuspensión, en concreto en el caso del Fe, el Pb y el As, metales todos ellos con alta afinidad por los tamaños de grano más finos. En consecuencia, la ratio entre estos metales y el sedimento en suspensión aumentaba durante un tiempo. En cambio, las concentraciones de Cd y Zn en las partículas en suspensión no cambiaban significativamente en el tiempo, hecho que se atribuye a la rápida disolución de dichos metales en el agua marina.

Sin embargo, ninguna de las investigaciones citadas se centraba en la caracterización del depósito de residuos *sensu stricto*. Los primeros en presentar resultados de análisis químicos y de toxicidad de los depósitos, aunque a partir de testigos muy cortos (15 cm), fueron Cesar et al. (2009). Años más tarde, Cerdà-Domènech et al. (2020), realizaron un estudio multidisciplinar y metodológico en el cual se emplearon mayoritariamente testigos de unos 50 cm, aproximadamente. El trabajo metodológico permitió calibrar los datos semi-cuantitativos de la composición elemental obtenidos con gran rapidez, alta resolución y de forma no destructiva mediante un escáner de fluorescencia de rayos X, y transformarlos en datos cuantitativos mediante regresiones lineales con datos de análisis cuantitativos de concentración elemental en submuestras molidas y tratadas.

### 1.2.5. Regeneración y adecuación ambiental: un laberinto político y social

La clausura del “Lavadero Roberto” hace 31 años supuso el inicio de un laberinto administrativo y ambiental, que continúa actualmente. Las evidencias de la contaminación se notaron de manera muy temprana cosa que hizo que vecinos de la zona protestasen y reclamasen a las administraciones. Ya en 1978, fecha en la que estaban activos la explotación y el vertido, llegó a las Cortes Españolas la cuestión de la toxicidad de los depósitos y su afectación al ecosistema (BOC, 1978b, 1978a). En 1986, año en que Greenpeace-España realizó una acción de cierre simbólico de los vertidos, la empresa INITEC realizó un primer estudio sobre la restauración de la zona afectada por encargo de la Empresa Nacional Adaro, titulado “Estudio de restauración del medioambiente afectado por las actividades mineras en el sudeste de Murcia (La Unión, Portmán, Llano del Beal)” (Baños Páez, 2012). En 1987, en otra acción de protesta, Greenpeace-España denunció a la SMMP, y la Asociación de Naturalistas del Sureste organizó una “Semana monográfica de Portmán”, en la que se presentó la problemática medioambiental existente.

La huella sobre el paisaje de la Sierra Minera y aledaños se extiende unos 40 km<sup>2</sup>, de los cuales unas 75 ha corresponden a la parte soterrada de la bahía. A pesar del fin de los vertidos, la actividad minera se extendió hasta el año 1992. Los relaves generados durante ese periodo se acumularon en la corta minera Tomasa (Fig. 1.10), en la que se producen filtraciones al estar inadecuadamente impermeabilizada y, consecuentemente, surgencias en distintos puntos de la sierra. Desde entonces, se realizan diversas proposiciones de estudios e investigaciones de rehabilitación de la zona (Tabla 1.4), con el objetivo de recuperar parcial o totalmente la bahía, su entorno y sus usos tradicionales.

Año	Organismos	Trabajos realizados
1994 - 1995	Secretaría de Estado de Medioambiente y Vivienda del MOPTMA, el CEDEX y el IGME	Estudio y redacción de un proyecto para la recuperación de usos tradicionales de la bahía, acondicionamiento del paisaje y del ambiente marino (Banos-González y Baños Páez, 2013).
1996 - 1997	MOPTMA	Estudio de Impacto Ambiental del proyecto para la recuperación de la bahía de Portmán e información pública del proyecto (BOE, 1997). El proyecto fue desestimado finalmente (BOE, 2011a).
1997	Dirección General de Costas del MMA y CEDEX	Análisis de aspectos medioambientales del proyecto “ <i>Recuperación de usos de la bahía de Portmán. Ampliación del Puerto de Escombreras</i> ” (Banos-González y Baños Páez, 2013).
1998	Dirección General de Evaluación Ambiental del MMA	Se emite Declaración de Impacto Ambiental sobre el proyecto “ <i>Ampliación de la dársena de Escombreras y recuperación de usos de la bahía de Portmán</i> ” de la Autoridad Portuaria de Cartagena (BOE, 1998a).
2001	Secretaría de Estado de Aguas y costas del MMA, Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio de la CARM, CEDEX, y el Organismo Público Puertos del Estado del MF	Firma de un convenio de colaboración entre las instituciones mencionadas, para la realización de trabajos tendentes a la regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán (BOE, 2001; BORM, 2001).
2003	Consejería de Turismo y Ordenación del Territorio de la CARM y el CEDEX	Firma de un convenio de colaboración para realizar el estudio e informe técnico del documento “ <i>Estudio de alternativas para la regeneración de la bahía de Portmán (Murcia)</i> ” (BORM, 2003, 2004).

Año	Organismos	Trabajos realizados
2004	Dirección General de Costas	Elaboración de una memoria resumen de recuperación de la bahía de Portmán (BOE, 2011a).
2004	CEDEX	Realización de trabajos tendentes a la regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán (Murcia) (BORM, 2004). Posteriormente se somete a consulta previa, analizando diversas alternativas (Banos-González y Baños Páez, 2013).
2005	MMA, Consejería de Obras Públicas de la CARM, Ayuntamiento de La Unión, colectivos vecinales de Portmán y ecologistas	Selección de la primera alternativa, la propuesta de sellado debido a la dificultad de dragado. Sin embargo, finalmente se descarta y deciden optar por una cuarta alternativa (Banos-González y Baños Páez, 2013).
2006 - 2007	Ayuntamiento de La Unión, CARM y MMA	Firma de un convenio de colaboración para la recuperación y adecuación ambiental de la bahía de Portmán. Se convoca un concurso de ideas. Ganador "Proyecto <i>In Situ</i> " (BOE, 2007; BORM, 2007).
2007	Tragsatec S.A, la Universidad de Murcia y el MMA	Comienzo de los trabajos de un proyecto piloto para la recuperación de los suelos contaminados.
2011	MMA	Anuncio de Declaración de Impacto Ambiental favorable del proyecto "Regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán, T.M. de La Unión (Murcia)" (BOE, 2011a). Además, se anuncia la licitación y aprobación del proyecto (BOE, 2011d, 2011c).
2012	MAGRAMA	Se anuncia el desistimiento del procedimiento de contratación del proyecto (BOE, 2012).
2014	MAGRAMA	Se plantean proyectos de rehabilitación con la posibilidad de explotar la bahía como recurso (BOE, 2014b, 2014a). Se presenta Portman Aria S.L. como único promotor, pero no aporta toda la documentación necesaria, por lo que se desiste de dicho proyecto (La Moncloa, 2015).
2015	MAGRAMA	Se anuncia la licitación de la concesión para la regeneración medioambiental (BOE, 2015).
2016 - 2019	MAGRAMA-MITECO	Inicio de las obras de regeneración (promotor: Marco-Ciomar) con el proyecto aprobado en 2011 (BOE 2016a, 2016b, 2017). Se paraliza en 2019 por motivos judiciales, además de problemas de ejecución (La Verdad, 2019).
2021 - 2022	MITECO	Anuncian una nueva licitación para actualizar el proyecto de regeneración y adecuación ambiental (BOE, 2021). Adjudicado a UTE Proes Consultores S.A – Ibermed Ingeniería S.L. en 2022 (Contrataciones del Estado, 2022).

**Tabla 1.4:** Recopilación de los proyectos y actuaciones de carácter regenerativo y medioambiental de la bahía de Portmán y su entorno desde el cierre completo de la explotación minera en 1992 hasta la actualidad. **BOE:** Boletín Oficial del Estado. **BORM:** Boletín Oficial de la Región de Murcia. **CARM:** Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. **CEDEX:** Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. **IGME:** Instituto Geológico y Minero de España. **MAGRAMA:** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. **MF:** Ministerio de Fomento. **MITECO:** Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. **MMA:** Ministerio de Medio Ambiente. **MOPTMA:** Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente.

Las expectativas de un proyecto de recuperación y adecuación ambiental experimentaron un punto de inflexión en cuanto a actuaciones concretas se refiere en los años 2007 y 2016. El proyecto piloto "*In Situ*", aprobado en 2007 (Fig. 1.16 y Tabla 1.4), facilitó una serie de trabajos de investigación para el MMA a lo largo de dos años, efectuados por el Grupo de Contaminación de Suelos de la Universidad de Murcia en colaboración con la empresa Tragsatec S.A. En el marco del mismo, se construyó un laboratorio piloto en

la propia bahía, donde se realizaron numerosos experimentos (Martínez-Sánchez et al., 2015). Así, se efectuó una caracterización de los materiales; se elaboró un análisis de riesgos atendiendo a las vías de exposición a los contaminantes hallados; se evaluó la gestión de los riesgos proponiendo una metodología para lograrlo; y se estudiaron los posibles usos de las arenas negras de Portmán. Finalmente, se ejecutó el proyecto piloto en sí, con el fin de inmovilizar y estabilizar los residuos, para lo que se fabricó un tecnosol que se aplicó sobre suelo contaminado en 7.500 m<sup>2</sup> de parcelas experimentales (Fig. 1.16A).

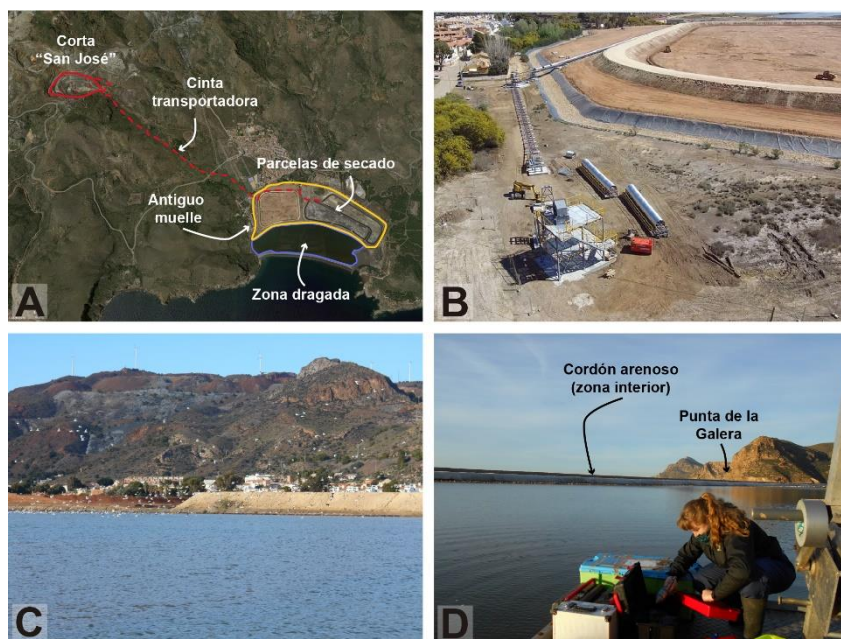


**Figura 1.16.** (A) Esquema de las actuaciones para la regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán, contempladas en el proyecto *In Situ*. Se indica la localización del laboratorio construido al efecto, de las zonas de dragado y de estabilización, y de las parcelas piloto PP1 y PP2 (adaptado por la autora a partir de paneles informativos del laboratorio de *In Situ*). (B) Laboratorio con tanques conteniendo distintos tipos de tecnosoles. (C) Detalle del perfil de dos tecnosoles. (D) Detalle de la parcela piloto PP1, en la que se plantó vegetación local. Fotografías de la autora.

El verdadero proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán se fue retardando hasta que, finalmente, se publicó en el BOE el 11 de febrero de 2011 (BOE, 2011a). Junto con el dragado de los vertidos acumulados en la bahía, el proyecto contemplaba el acercamiento de la actual línea de rompiente hasta unos 250 m de la línea de costa de 1957, lo que supondría movilizar unos 2,7 millones de m<sup>3</sup> (Mm<sup>3</sup>) que serían redistribuidos entre la corta minera San José (1,95 Mm<sup>3</sup>) y el trasdós de la playa recuperada (0,75 Mm<sup>3</sup>), cuya estabilización se reforzaría a partir de los resultados de las investigaciones realizadas con los tecnosoles (Figs. 1.16B, C y D) (Banos-González y Baños Páez, 2013; Banos-González et al., 2017). En septiembre de ese mismo año se publicó en el BOE y en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE) la licitación para la adjudicación del proyecto (BOE, 2011d), el cual en 2012 fue desestimado por el MAGRAMA (BOE, 2012)

Tras un parón de 3 años, en 2015 se retomó la idea de la rehabilitación, reemprendiéndose las actuaciones en 2016 de acuerdo con las propuestas contenidas en el proyecto del año 2011. Por motivos judiciales, las actuaciones volvieron a paralizarse tres años después, en 2019. Por último, el 3 de junio de 2021, se publica una nueva licitación de la Dirección General de la Costa y el Mar para actualizar el proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la bahía, reanudando las actividades paralizadas dos años atrás (BOE, 2021), la cual ha sido finalmente concedida en 2022.

El estado actual de la bahía (Fig. 1.17A) muestra los efectos de estas actuaciones inacabadas (Fig. 1.17B) en las que se dragó una parte del material, quedando en el interior de la bahía una balsa de agua de 3 m de profundidad máxima separada del mar por un cordón arenoso (Figs. 1.17C y 17D).



**Figura 1.17.** (A) Fotografía aérea de la bahía de Portmán donde se muestra la situación, en el año 2020, de la bahía de Portmán, después de haberse retomado las actuaciones en 2016 de acuerdo con lo establecido en el proyecto de regeneración y adecuación ambiental (BOE, 2011b). Imagen de fondo de *Google Earth Pro*. (B) Construcción de la cinta transportadora junto al borde occidental de las parcelas de secado (fotografía cedida por Ramón Quiñero,





# CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

## **Campañas oceanográficas y muestreo de materiales**

### **Fotografías aéreas**

### **Análisis de los materiales**

Perfilador con múltiples sensores: propiedades físicas

Escaneo por fluorescencia de rayos X: composición elemental

Micro-tomografía axial computarizada: densitometría y estructura 3D

Difracción láser: distribución del tamaño de grano

Microscopía electrónica de barrido: caracterización morfológica y composición química

Difracción de rayos X: mineralogía

Espectrometría de masas: concentración elemental

Análisis orgánico elemental: contenido en carbono y carbonatos

Luz de sincrotrón: estados de oxidación del As y el S

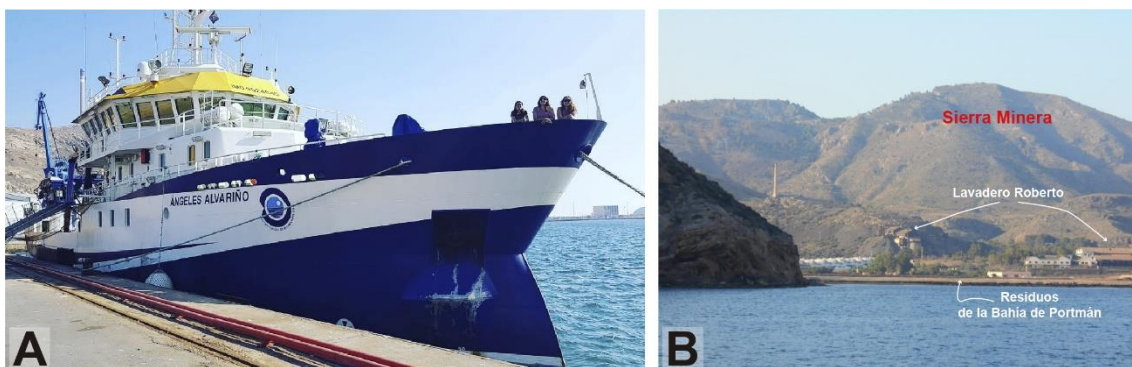
Análisis estadístico de los datos



## 2.1. Campañas oceanográficas y muestreo de materiales

El objeto de estudio de esta tesis doctoral han sido los depósitos de residuos mineros y los sedimentos marinos a ellos asociados en la plataforma continental interna frente a la bahía de Portmán (*cf. sección 1.2.2*) (Fig. 1.13). Para el muestreo se han usado diversas técnicas en función del objetivo perseguido (niveles superficiales o niveles más profundos). En todos los casos se trataba de obtener un registro vertical de los materiales cuanto más inalterado y continuo, mejor. Desde el propio momento del muestreo, los registros quedaban contenidos en tubos de dimensiones variables (longitud y diámetro) a los que se denomina “testigos” (*cores*), los cuales una vez obtenidos se han preservado y transportado en condiciones adecuadas para su ulterior análisis continuo, descripción, submuestreo y análisis complementarios.

Los testigos y los datos oceanográficos empleados en esta tesis doctoral fueron adquiridos en varias campañas oceanográficas a bordo del buque oceanográfico B/O Ángeles Alvariño del Instituto Español de Oceanografía (IEO) (Fig. 2.1), siendo la principal la campaña NUREIEVA-MAR 1, efectuada entre el 27 de junio y el 10 de julio de 2018. También se han utilizado testigos obtenidos en otras campañas oceanográficas, como la NUREIEV-1 (del 13 al 24 de marzo de 2015) y la NUREIEV-3 (del 23 al 30 de abril de 2016). Todas estas campañas se efectuaron en el marco de los proyectos NUREIEV (NUevos REtos en la investigación de cañones submarinos: Indicadores del Estado ambiental y Variabilidad espacio-temporal – El papel de los temporales) y NUREIEVA (NUevos REtos de Investigación en el ambiente Extremo de los Vertidos mineros de la bahía de Portmán: aplicación de tecnologías Avanzadas), financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).



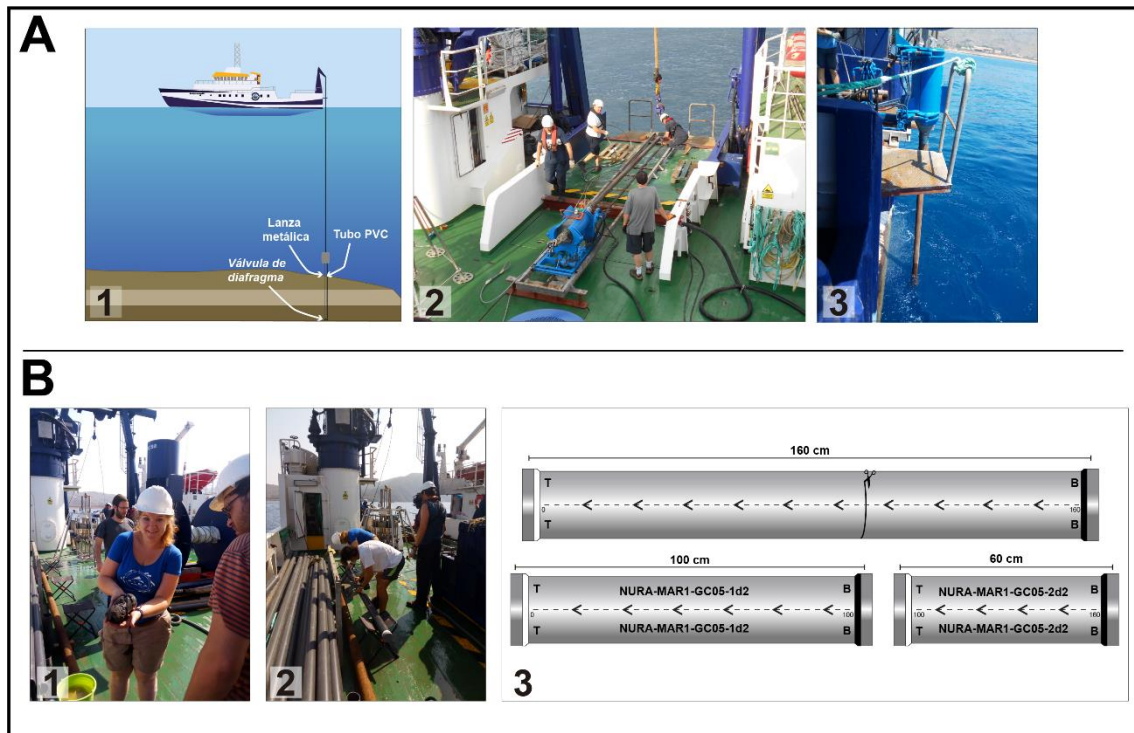
**Figura 2.1.** (A) Buque oceanográfico B/O Ángeles Alvariño atracado en el Puerto de Cartagena durante la campaña oceanográfica NUREIEVA-MAR 1, en junio-julio de 2018. (B) Fotografía desde la mar de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y de la costa de Portmán durante la campaña oceanográfica NUREIEVA-MAR1.

La obtención de testigos de sedimento en el entorno marino se realizó con sacatestigos lanzados desde el barco, concretamente sacatestigos de gravedad y sacatestigos múltiple.

El **sacatestigos de gravedad** (*gravity corer*) (Fig. 2.2A) permite la recuperación de depósitos marinos superficiales no consolidado manteniendo su configuración estratigráfica. Los testigos así obtenidos, denominados “testigos de gravedad” (*gravity cores*, GC) (Fig. 2.2.A1), pueden alcanzar varios metros de longitud. El sacatestigos consiste en una lanza metálica de longitud variable —5 m en nuestro caso— acoplada a un cabezal cuyo peso ayudara a la hincada de la lanza en el fondo (Fig. 2.2.A2). La lanza metálica acaba en una ojiva biselada que facilita la penetración. La misma lanza aloja una camisa o tubo de PVC — en nuestro caso, de 9 cm de diámetro— en cuyo interior va penetrando el depósito objeto de muestreo a medida que la lanza se hunde en él. En el extremo inferior del tubo de PVC y de la lanza se coloca una válvula de diafragma (*core catcher*) que evita la caída de los materiales muestreados durante la operación de izado a bordo del sacatestigos. Con este método de muestreo es relativamente común la pérdida de los centímetros superiores de la columna sedimentaria debido al propio impacto de la ojiva y la lanza contra el fondo, especialmente si esos niveles superiores son muy blandos. También se puede producir deformaciones y la compactación de la columna estratigráfica (Crusius y Anderson, 1991).

El sacatestigos se despliega a buque parado con la ayuda de un carretel, un cable de acero trenzado y, en el B/O Ángeles Alvariño, el pórtico de popa a la que se ha fijado una pequeña plataforma de acero de apoyo con un encaje para facilitar la maniobra, evitando así oscilaciones peligrosas (Fig. 2.2.A2-3). Una vez colocado el sacatestigos en posición vertical se suelta el freno del carretel para que el sistema caiga hacia el fondo a favor de su propio peso hasta que la punta inferior de la lanza se clava en el fondo y penetra en el subfondo durante los instantes siguientes. Pasado este breve tiempo, se cobra cable lentamente hasta llevar el sacatestigos hasta la superficie, entrándolo seguidamente en cubierta, donde se le coloca en posición horizontal para extraer la camisa de PVC con los materiales muestreados en su interior.

Una vez en cubierta (Fig. 2.2B), se recupera primero el material haya quedado adherido en la ojiva y en la válvula de diafragma (Fig. 2.2.B1), y a continuación se extrae la camisa de dentro de la lanza metálica (Fig. 2.2.B2). Posteriormente, se corta y descarta el tramo de la camisa que no contiene material, se mide y marca el tramo con material en su interior, y este se corta a continuación en secciones de un metro o metro y medio, más manejables que la camisa entera. Estas secciones se sellan y numeran de techo a base del testigo, y se etiquetan indicando campaña, estación, sección (por ejemplo, 1 de 2, y 2 de 2), centímetros a techo y a base (por ejemplo, 0 y 150 cm, y 150 y 130 cm), y la posición del techo (con una letra T) y de la base (con una letra B) (Fig. 2.2.B3). Seguidamente, se almacena las secciones en una cámara frigorífica a 4°C hasta su transporte, también en condiciones refrigeradas, y depósito final en las instalaciones de la *Universitat de Barcelona* (UB).

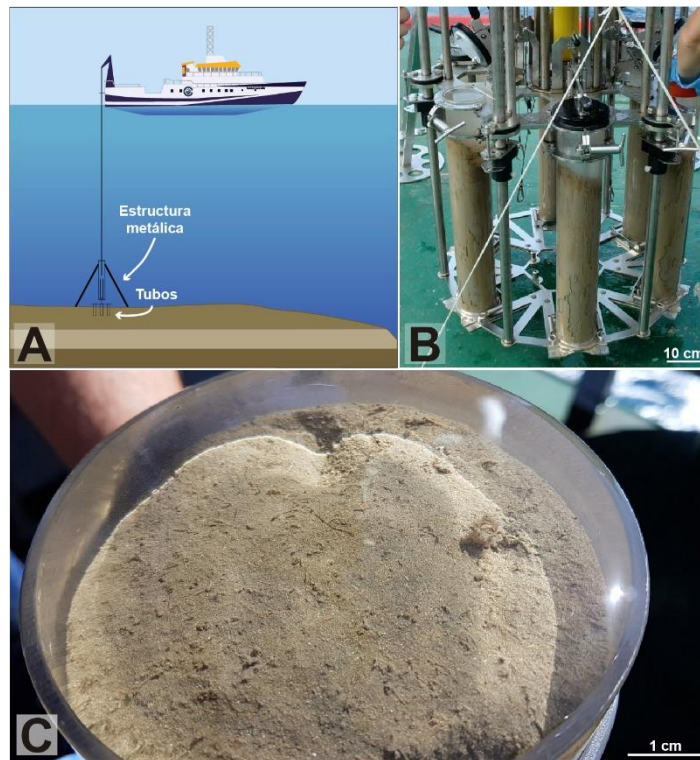


**Figura 2.2.** (A) 1. Esquema del despliegue de un sacatestigos de gravedad desde la popa del B/O Ángeles Alvariño. 2. Sacatestigos de gravedad tendido en la cubierta de popa del buque. Obsérvense el cabezal y la lanza. 3. Sacatestigos de gravedad en posición vertical apoyado en la plataforma fijada a la popa del buque. (B) 1. Recuperación de muestra de la ojiva y la válvula de diafragma del sacatestigos, además de una pequeña sección de la base de la camisa de PVC. 2. Labores de medición, marcado y etiquetado de un testigo de gravedad en cubierta. 3. Esquema del proceso de medición, marcado, seccionamiento y etiquetado de los testigos de gravedad usados en esta tesis doctoral. NURA-MAR1 se refiere a la campaña donde se obtuvo el testigo, GC al tipo de sacatestigos empleado, 1d2 a la sección correspondiente, mientras que T y B indican el techo y la base de cada sección. El etiquetado debe ser doble pensando en la futura apertura de las secciones en dos medias cañas, cada una de las cuales mantendrá así el etiquetado identificador. Después del sellado con tapones a medida, el tapón del techo se encinta con cinta adhesiva de color blanco y la base con cinta negra.

El **sacatestigos múltiple** (*multicore*) (Fig. 2.3) permite obtener varios testigos cortos (*multicores*, MC), de hasta 60 cm, simultáneamente en una misma estación o punto de muestreo. Las muestras obtenidas son de gran calidad, nada perturbadas, y además se recupera la interfase agua-sedimento, normalmente muy fluida y poco cohesiva, la cual se pierde o altera en mayor o menor medida cuando se usan otros tipos de sacatestigos. El sacatestigos múltiple empleado está formado por una estructura metálica a la que se pueden acoplar hasta seis tubos de plástico transparente de 7,5 cm de diámetro, lo que permite recuperar otras tantas réplicas en una misma estación, de modo que cada una de ellas se puede reservar para distintas finalidades. Así, una réplica se destinaba a archivo, otra se submuestreaba con tubos de PVC hincados para distintos tipos de análisis, otra se submuestreaba a alta resolución centímetro a centímetro, y aún en otra se realizaban medidas de Eh y pH *in situ*.

Se despliega también desde la popa del B/O Ángeles Alvariño y, cuando el sacatestigos se posa en el fondo marino apoyado en una amplia base, unos pesos en la parte superior ayudan a clavar lentamente los tubos en el lecho gracias a un mecanismo de amortiguación hidráulica. Al cabo de un breve tiempo, y una vez

alcanzada la penetración máxima posible, se empieza a halar cable y un sistema de cierre de guillotina en la base de cada tubo evita la pérdida de material durante el ascenso hasta cubierta. Es frecuente que, en una misma operación, distintos tubos contengan distintas alturas de sedimento en su interior. Una vez en cubierta, los tubos con el material en su interior pueden ser sacados de forma sencilla de la estructura metálica, instalando seguidamente una nueva serie de tubos vacíos y dejando al equipo listo para una nueva operación de muestreo. Para las estaciones muestreadas con sacatestigos múltiples, en esta tesis doctoral se han empleado las réplicas de mayor longitud, etiquetadas siguiendo el mismo procedimiento que en los testigos de gravedad —excepto su corte en secciones— y conservadas en cámara frigorífica en posición vertical.



**Figura 2.3.** (A) Esquema sintético del funcionamiento del sistema sacatestigos múltiple localizado en la popa del B/O Ángeles Alvariño. (B) Detalle del sacatestigos y de unos testigos de sedimento recuperados mediante esta técnica. (C) Detalle de la interfase sedimento agua en la que se aprecian restos biológicos.

En total se muestrearon con éxito 28 estaciones con sacatestigos de gravedad, y un número aún mayor de estaciones con sacatestigos múltiple (Cerdà-Domènech et al., 2020). En esta tesis doctoral se han analizado los 28 testigos de gravedad y 2 testigos múltiples seleccionados, para un total de casi 63 m de longitud de material (Fig. 2.4 y Tabla 2.1).

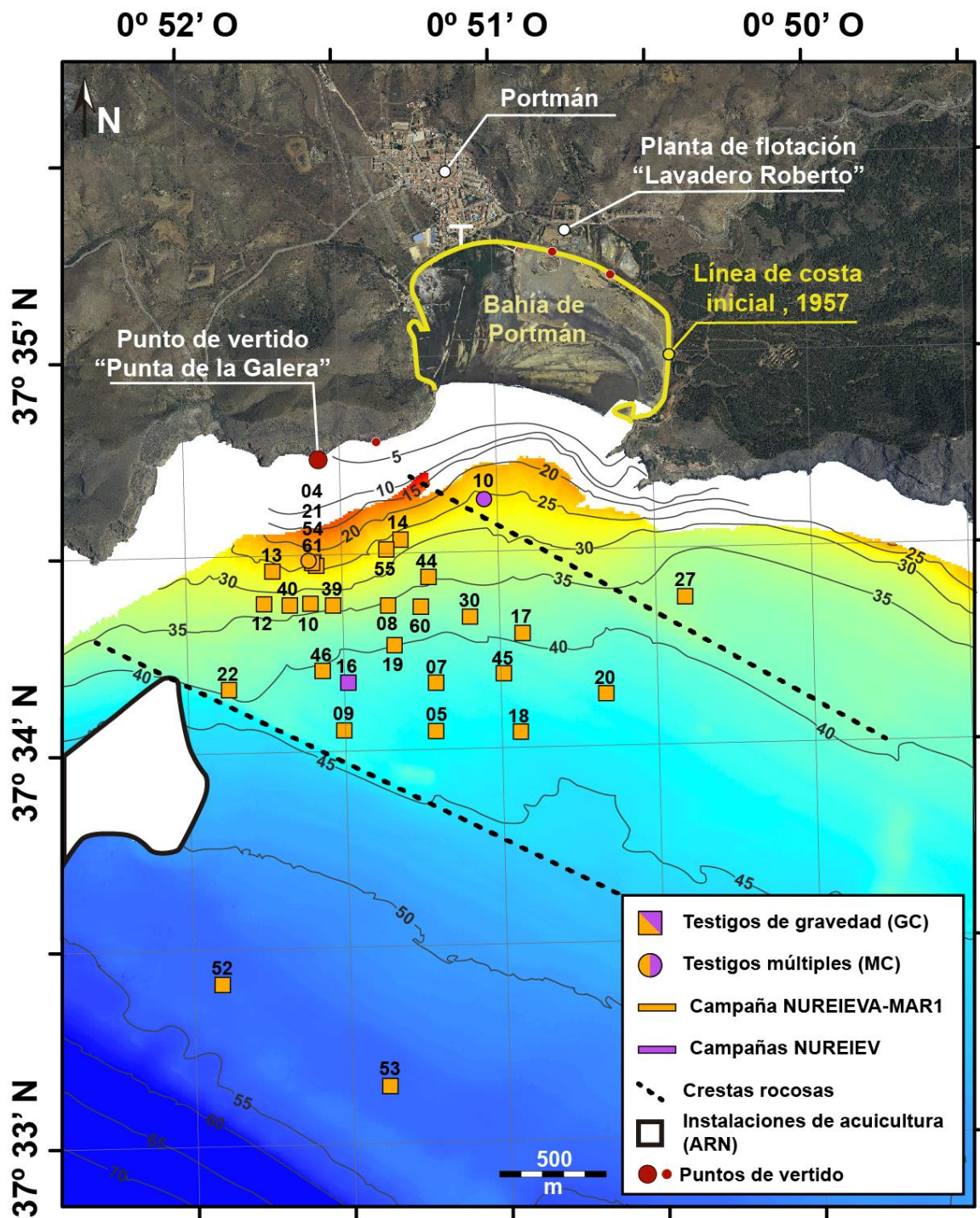


Figura 2.4. Mapa batimétrico de la zona de estudio con la situación de los testigos analizados en esta tesis doctoral. Para mayor detalle de la descripción, ver Figura 1.13 en la sección 1.2.2. Más información sobre los testigos en el Anexo 5. ARN: área restringida a la navegación. Isóbatas en metros.



Código testigo	Latitud (N)	Longitud (O)	Profundidad (m)	Longitud testigo (cm)
GC05	37° 34,046'	0° 51,215'	42	172,1
GC07	37° 34,169'	0° 51,213'	42	158,4
GC08	37° 34,369'	0° 51,360'	35	329,2
GC09	37° 34,053'	0° 51,509'	42	267,8
GC10	37° 34,377'	0° 51,608'	33	231,9
GC12	37° 34,378'	0° 51,756'	26	329,5
GC13	37° 34,461'	0° 51,727'	26	219,9
GC14	37° 34,535'	0° 51,316'	27	306,1
GC16	37° 34,192'	0° 51,451'	42	258,2
GC17	37° 34,291'	0° 50,933'	39	162,8
GC18	37° 34,039'	0° 50,945'	43	137,5
GC19	37° 34,267'	0° 51,342'	39	315,8
GC20	37° 34,133'	0° 50,669'	42	123,4
GC21	37° 34,483'	0° 51,596'	24	431,7
GC22	37° 34,162'	0° 51,873'	37	261,6
GC27	37° 34,375'	0° 50,411'	36	168,1
GC30	37° 34,336'	0° 51,100'	38	293,1
GC39	37° 34,372'	0° 51,535'	33	170,2
GC40	37° 34,374'	0° 51,674'	33	180,6
GC44	37° 34,439'	0° 51,230'	34	246,8
GC45	37° 34,189'	0° 50,994'	41	288,8
GC46	37° 34,206'	0° 51,573'	40	108,3
GC52	37° 33,411'	0° 51,915'	53	62,8
GC53	37° 33,146'	0° 51,388'	53	84,4
GC54	37° 34,474'	0° 51,586'	23	85,5
GC55	37° 34,512'	0° 51,362'	27	246,6
GC60	37° 34,364'	0° 51,256'	36	229,1
GC61	37° 34,482'	0° 51,600'	23	278,0
MC04	37° 34,479'	0° 51,599'	24	60,2
MC10	37° 34,613'	0° 51,036'	26	40
<b>TOTAL</b>	-	-	-	6.248,4

**Tabla 2.1.** Metadatos de los testigos de sedimento analizados en esta tesis doctoral. GC es el código indicado para los testigos de gravedad (*gravity core*), mientras que MC es el empleado a los testigos múltiples (*multicore*). En la Figura 2.3 se puede observar la relación de los testigos y las campañas. Más información sobre los testigos en el Anexo 5.

## 2.2. Fotografías aéreas

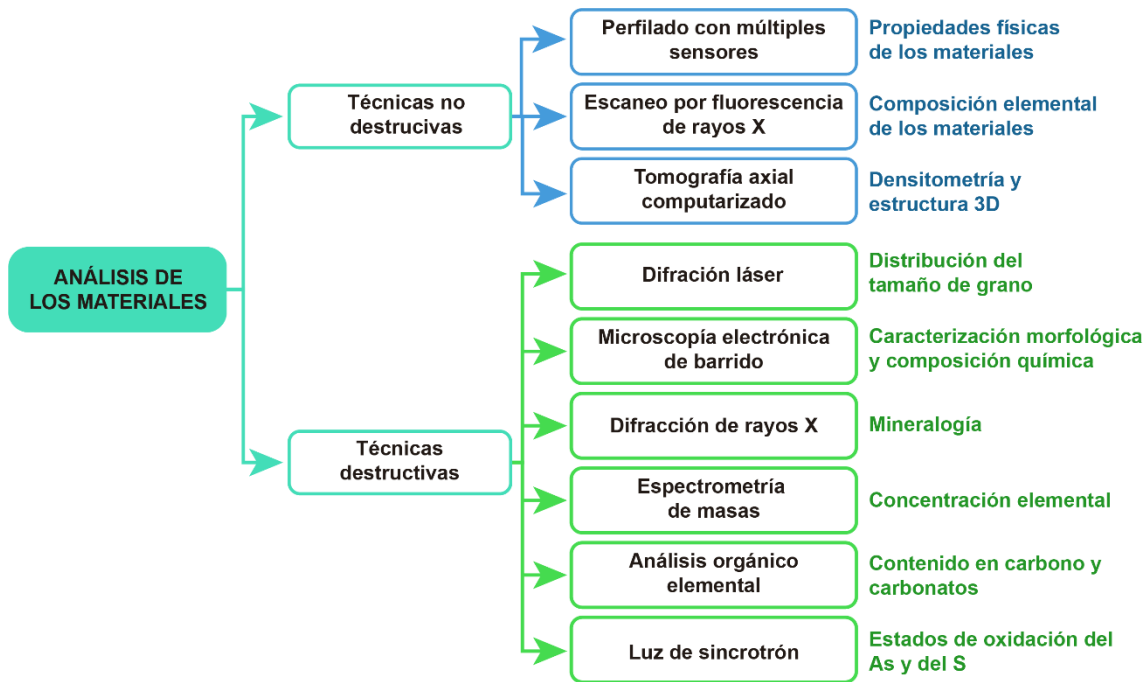
Se recopilaron un conjunto de 16 fotografías aéreas históricas de diferentes fuentes, con el objetivo de monitorizar la evolución de la línea de costa y el relleno progresivo de la bahía de Portmán, así como su relación con la formación del depósito submarino por acumulación de relaves (Tabla 2.2).

Periodo	Fecha	Fuente
<b>1929-1930</b>	Mayo 1930	Vuelo Ruiz de Alda
<b>1946</b>	18/02/1946	AMS-46/47 Ministerio de Defensa (CECAF)
<b>1956 (x2)*</b>	02/05/1956	AMS-56 Ministerio de Defensa (CEGET y CECAF)
<b>1970-1977**</b>	--	Ejército del Aire
<b>1973-1986</b>	Octubre 1977	Vuelo interministerial
<b>1980-1986</b>	14/06/1984	Vuelo nacional
	<i>Mediados 1980</i>	Baños Páez (2012)
<b>1999-2003</b>	17/08/1999	Vuelo quinquenal
<b>2004</b>	19/12/2004	PNOA
<b>2007</b>	--	Google Earth
<b>2011</b>	25/08/2011	PNOA
<b>2013</b>	09/06/2013	PNOA
<b>2016</b>	29/05/2016	PNOA
<b>2017</b>	--	Google Earth
<b>2018</b>	--	Google Earth
<b>2019</b>	15/06/2019	PNOA

**Tabla 2.2.** Listado de fotografías utilizadas para el seguimiento de la evolución de la bahía de Portmán indicando la fecha de obtención (si se conoce), además de la fuente. Desde el vuelo “Ruiz de Alda” hasta el vuelo “quinquenal” forman parte del conjunto de “vuelos históricos” del Instituto Geográfico Nacional (IGN). \* Se trata de dos fotografías aéreas diferentes, pero que presentan la misma fecha. \*\* Foto no disponible en la fototeca digital (cortesía de Pedro Martínez-Pagan).

### 2.3. Análisis de los materiales

Las técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los materiales en el marco de esta tesis doctoral se pueden agrupar en dos categorías (Fig. 2.5). La primera incluye tres técnicas que permiten el análisis rápido, en continuo, con alta resolución, y no destructivo de los testigos. Se trata de técnicas avanzadas cuyo uso ha ido creciendo en las últimas décadas. La segunda categoría incluye un conjunto de técnicas analíticas “clásicas” en las que sí es necesario destruir la muestra. Los testigos objeto de estudio fueron analizados primero mediante técnicas no destructivas, completándose posteriormente la información obtenida mediante la aplicación de técnicas del segundo grupo. Con esta finalidad, los testigos fueron submuestreados cuidadosamente, teniendo en cuenta la variabilidad litoestratigráfica de los materiales de modo que los resultados analíticos fuesen lo más representativos posible.



**Figura 2.5.** Esquema de las distintas técnicas analíticas empleadas, no destructivas (en azul) y destructivas (en verde) para la realización de esta tesis doctoral. Relación entre las técnicas empleadas, y los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas.

### 2.3.1. Perfilador con múltiples sensores: propiedades físicas

El estudio de las propiedades físicas de los materiales (Blum, 1997; Breitzke, 2006; Frigola et al., 2015) se realizó mediante un perfilador de testigos con múltiples sensores (*MultiSensor Core Logger*, MSCL) (Fig. 2.6) de *Geotek Ltd* instalado en el Laboratorio CORELAB de análisis de testigos, ubicado en la *Facultat de Ciències de la Terra* de la UB. Este instrumento permite medir las propiedades físicas de los testigos de manera no destructiva, continua y con alta resolución. Los sensores van barriendo los testigos a medida que éstos se van desplazando sobre unos raíles, estando la operación monitorizada en todo momento mediante un ordenador con un software específico. Los MSCLs tienen numerosas aplicaciones en campos como la exploración petrolífera (Jensen et al., 2002; Ryu et al., 2013; Suzuki et al., 2015), la prospección minera (Ross et al., 2013; Fresia et al., 2017; Schnitzler et al., 2019), la geotecnia y la valoración de riesgos geológicos (Andersen et al., 2008; Vardy et al., 2012), y también en aplicaciones medioambientales e investigación científica (Weber et al., 1997; Hunt et al., 2011; Paronish et al., 2018; Cerdà-Domènech et al., 2020; Smith et al., 2020; Baza-Varas et al., 2022).

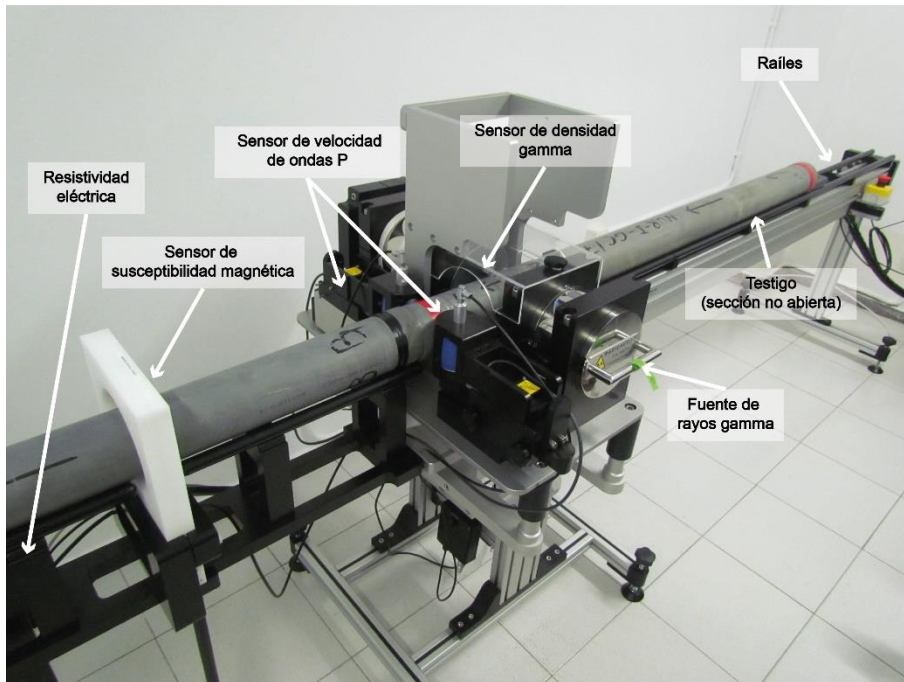


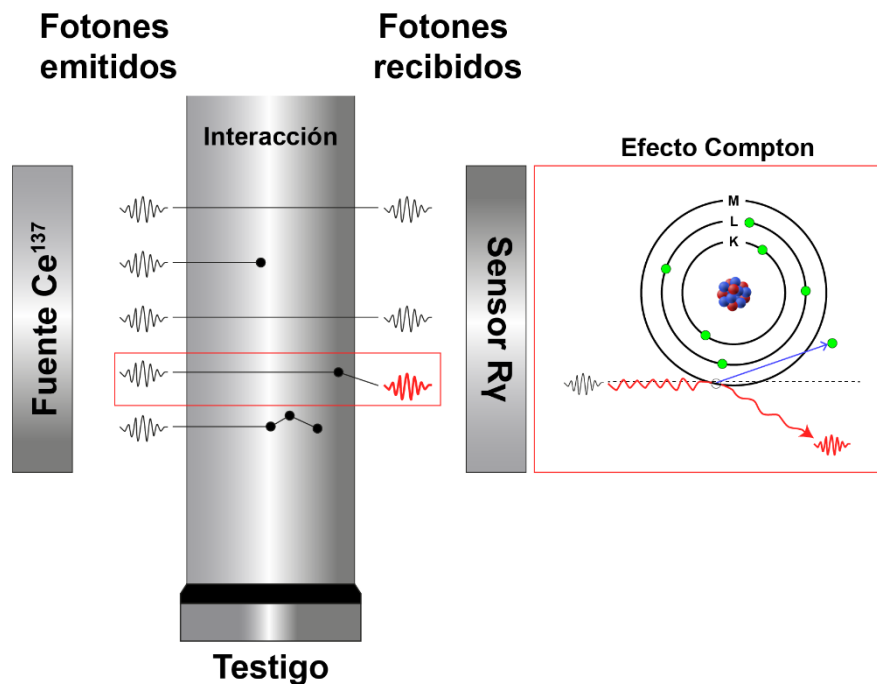
Figura 2.6. Perfilador de testigos con múltiples sensores (MSCL) del Laboratorio CORELAB en configuración horizontal.

El MSCL presenta dos configuraciones, una horizontal, que se emplea para el análisis de los testigos en secciones cilíndricas cerradas, y una vertical, usada para secciones abiertas en media caña. Los testigos se deben sacar de la cámara frigorífica al menos 2 o 3 horas antes de efectuar las mediciones para que su temperatura se equilibre con la del laboratorio (Vatandoost et al., 2008). Posteriormente, se realiza una calibración previa, específica para cada sensor (Blum, 1997; Weber et al., 1997; Best y Gunn, 1999), para asegurar la corrección de las mediciones. Durante la adquisición de datos se debe mantener una temperatura constante (20-22 °C), ya que ciertos parámetros físicos están afectados por la temperatura (Geotek Ltd., 2014).

Las secciones de los testigos se colocan sobre los raíles con el techo a la izquierda y la base a la derecha. Las propiedades físicas mensuradas son la **densidad gamma** (*gamma density*, GD), medida en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , la **velocidad de las ondas P** (*P-wave velocity*, P-WV), medida en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; la **susceptibilidad magnética** (*magnetic susceptibility*, MS), en  $\text{SI}\cdot 10^{-5}$ ; y la **resistividad eléctrica** sin contacto (*non-contact electrical resistivity*, NCR), en  $\text{Ohm}\cdot\text{m}$ . A partir de estas se han derivado otras propiedades de interés, como la **porosidad**.

El sensor de GD consiste en una fuente de  $\text{Ce}^{137}$  que emite rayos gamma (Ry) por una abertura de 5 mm, con una energía de 662 keV, y en un detector. El cálculo de la densidad se basa en la atenuación de los fotones tras atravesar los materiales del testigo y llegar al detector. A este nivel de energía, el primer

mecanismo de interacción es el conocido como “efecto Compton” (Fig. 2.7), por el que el fotón choca con los electrones externos del átomo, perdiendo energía y cambiando de dirección.



**Figura 2.7.** Representación del proceso de atenuación de los rayos gamma durante la medida de la densidad con un perfilador de múltiples sensores. Algunos fotones interactúan y salen sin verse afectados (primero y tercero, contando desde arriba), otros son totalmente absorbidos (segundo y quinto), pero otros (cuarto) son parcialmente absorbidos, y se propagan en una dirección diferente de la inicial debido al Efecto Compton.

El sensor gamma del MSCL no mide directamente la densidad. Para su obtención se emplea una ecuación que contempla los fotones no atenuados, la tasa de llegada y el diámetro del testigo, a partir de la cual el software del sistema calcula la densidad aparente (*bulk density*) (Breitzke, 2006). La densidad aparente es una propiedad muy utilizada en el estudio de suelos y sedimentos. Dado que el volumen total incluye las partículas, el material interparticular y los poros, la densidad aparente de los suelos y sedimentos depende tanto de su composición mineral como de su grado de compactación, siendo este, además, un parámetro que se puede ver afectado durante la manipulación del testigo. Los datos de densidad medidos en alta resolución pueden aportar información muy precisa sobre cambios litológicos y de porosidad.

La **porosidad** (%), se ha calculado según (Last y Smol, 2002):

$$[1] \quad \varnothing = \frac{(\rho_g - \rho_B)}{(\rho_g - \rho_f)}$$

donde  $\varnothing$  es la porosidad,  $\rho_g$  es la densidad del componente mineral,  $\rho_B$  es la densidad del material objeto de análisis, y  $\rho_f$  es la densidad del fluido intersticial. Como  $\rho_g$  se ha asumido la densidad del cuarzo,  $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , y como  $\rho_B$  se han usado los datos de densidad obtenidos con el MSCL, y como  $\rho_f$  se ha empleado la densidad del agua de mar,  $1,0267 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La P-WV varía en función de la litología, la porosidad, la densidad aparente, la presión litostática y el grado de fracturación, entre otros. En depósitos marinos está afectada, además, por el grado de consolidación y litificación, y por la presencia de gas libre o hidratos de gas. Esta propiedad se emplea, junto con la densidad, para calcular la impedancia acústica, la cual puede usarse para estimar la profundidad de los reflectores observados en perfiles sísmicos y así construir perfiles sísmicos sintéticos.

La MS informa sobre la magnetización de un material en respuesta a la aplicación de un campo magnético. Las alteraciones de este parámetro a menudo se deben a causas estratigráficas, por lo que son una excelente herramienta de correlación. La MS se ha medido a muy alta resolución con un sensor Bartington MS2E. En contacto con la superficie del material, este sensor cubre un área de 3,8 x 10,55 mm, aplicando un campo magnético alternante, no saturante y de baja intensidad (2 kHz).

La NCR cuantifica la intensidad con la que un material se opone al paso de una corriente eléctrica. Por tanto, una baja resistividad indicará que el material es muy conductor, y viceversa. El sensor emite un campo magnético de alta frecuencia desde una bobina transmisora la cual, a su vez, emite corrientes eléctricas hacia el testigo. La medición de esta propiedad no ha dado buenos resultados en el depósito marino investigado.

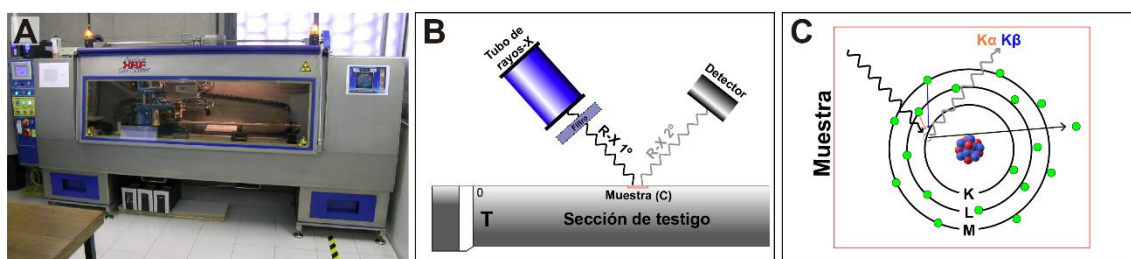
El software de calibración y adquisición de los datos de MSCL, el *MSCL Utilities 7.9* y el *MSCL 7.9*, es propio de Geotek. Los parámetros físicos se han medido a una resolución de 5 mm, que es la más adecuada para optimizar el tiempo de trabajo en relación con la información que se puede obtener. Una resolución mayor no habría resultado en una mejor ni más relevante información. Tanto según la literatura consultada, como a tenor de los resultados de las mediciones efectuadas, la diferencia entre los valores de GD y P-WV en sección abierta o cerrada es baja. En cambio, los valores de MS sí son más exactos cuando las mediciones se realizan sobre secciones abiertas (Gunn y Best, 1998). Para esta tesis doctoral se han elegido los datos de GD y P-WV obtenidos en secciones cerradas, ya que así se evitan posibles alteraciones de los materiales durante su manipulación al cortar y abrir las secciones a lo largo.

### **2.3.2. Escaneo por fluorescencia de rayos X: composición elemental**

La composición elemental de los materiales se ha obtenido mediante un escáner de fluorescencia de rayos X, o *XRF core scanner* (Fig. 2.8A), de la marca *Avaatech*, igualmente instalado en el Laboratorio CORELAB. Este instrumento también permite el estudio no destructivo, continuo, rápido y con muy alta resolución de los testigos, analizando hasta 80 elementos químicos con una gran sensibilidad. Durante los últimos años el uso de esta técnica se ha incrementado, habiéndose empleado en numerosos campos, como la paleoclimatología y la paleoceanografía (Grant et al., 2017; Rohl y Abrams, 2000), la geoquímica

sedimentaria (Richter et al., 2006; Löwemark et al., 2011; Hennekam y de Lange, 2012), y en estudios medioambientales y geocientíficos de diversa índole (Rothwell et al., 2006; Kylander et al., 2012; Croudace et al., 2019; Cerdà-Domènech et al., 2020; Baza-Varas et al., 2022).

El instrumento está formado por un tubo que emite rayos X fluorescentes que impactan en la superficie de los materiales provocando la expulsión de los electrones de las capas más internas (Fig. 2.8B). El espacio dejado por estos electrones es ocupado seguidamente por electrones de capas más externas. La energía emitida en este proceso es característica de cada el elemento, hecho que permite identificar, de manera semicuantitativa, la composición elemental de los materiales irradiados (Richter et al., 2006). Los resultados se presentan en forma de espectros con los picos de intensidad de los rayos X, en cuentas (cts) *versus* energía (KeV), donde cada pico corresponde a un elemento. Además, cada pico se corresponde con diferentes líneas de emisión, denominadas según la notación de Siegbahn ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ , etc.) – o notación de rayos X – (Siegbahn, 1965). Así, cuando un electrón cae de la capa L a la capa K, el rayo-X emitido se denominará  $K\alpha$ , y si cae de la capa M a la capa K, se denominará  $K\beta$  (Fig. 2.8C). El área del pico o su intensidad son indicativos de la cantidad del elemento correspondiente en el material.



**Figura 2.8.** (A) Escáner de fluorescencia de rayos X del Laboratorio CORELAB de la *Universitat de Barcelona*. (B) Representación gráfica del principio en que se basa la determinación de la composición elemental de un material por fluorescencia de rayos X (cf. texto principal para mayor detalle). T: techo. (C) Esquema de la expulsión de electrones de las capas más internas por la excitación provocada por los rayos X, y de la sustitución de los electrones expulsados por otros procedentes de capas más externas.

Para las mediciones por XRF, los testigos deberán sacarse de la cámara frigorífica al menos 16 horas antes de las mediciones para que alcancen la temperatura ambiente y se sequen ligeramente con el fin de reducir la absorción de la radiación-X por parte del agua (Tjallingii et al., 2007). También se prepararán para su análisis alisando la superficie del material y rebajando, si es necesario, la altura de los tapones en los extremos de cada sección —recuérdese que las mediciones se efectúan sobre sección abierta en media caña—. Antes de iniciar las mediciones, se cubre el material con una película de *Ultralene-spex X-ray transmission* de 4  $\mu\text{m}$  que no afecta a la radiación-X y evita que el sensor del XRF se vaya contaminando a medida que va escaneando.

El escáner utilizado está equipado con un tubo de rayos X modelo *Oxford Rhodium* (4-50 kV), un detector *Canberra X-Pips 1500 - 1.5* con una ventana de Be de 125  $\mu\text{m}$ , y un analizador multicanal *Canberra DSA*

1000 (MCA), que permiten el análisis de un amplio rango de elementos con masas atómicas entre el Al y el U. La resolución escogida, 2 mm, fue mayor que la del MSCL debido a la alta variabilidad de la composición y la concentración elemental en ciertos intervalos. Las condiciones de excitación empleadas para los testigos de gravedad han consistido en una primera pasada a 10 kV y 1,0 mA, sin filtro, y con un tiempo de exposición de 10 s para detectar los elementos entre el Al y el Co, y una segunda pasada a 30 kV y 1,5 mA, con filtro de Pd, y con un tiempo de exposición de 50 s, para detectar los elementos entre el Ni y el Pb.

Las líneas de emisión mostradas se corresponden a las K $\alpha$  excepto para el Pb, para el que se muestra la línea L $\beta$ , con tal de evitar el solape existente entre las líneas K $\alpha$  y L $\alpha$  del As y del Pb, respectivamente. El software de análisis espectral empleado ha sido el *bAxil (BrightSpec NV/SA)*, el cual ha permitido obtener la integración de los picos y la estimación de las áreas de intensidad.

### **2.3.3. Micro-tomografía axial computarizada: densitometría y estructura 3D**

La micro-tomografía axial computarizada (TAC) es una técnica de análisis por imagen, basada en la emisión de rayos X sobre una muestra, que permite cuantificar y mapear una serie de propiedades en un volumen determinado, así como obtener la reconstrucción tridimensional de las mismas. El análisis y la visualización se efectúan de manera no destructiva, de modo que las estructuras internas de las muestras quedan perfectamente preservadas a resoluciones muy elevadas. Esta técnica es conocida sobre todo en el campo de las aplicaciones médicas, pero en los últimos años su uso se ha extendido a otros muchos campos. Es una técnica muy versátil que permite analizar objetos de tamaños y formas muy distintas, siempre en función de las características del equipo concreto que se emplee en cada caso. Así, por ejemplo, el equipo usado para esta tesis doctoral (Fig. 2.9) permite escanear tridimensionalmente desde secciones enteras de testigos hasta partículas individuales, con resoluciones entre 0,1 y 1 mm, mostrando así los cambios en sus propiedades densitométricas y permitiendo la creación de modelos 3D de forma rápida y económica (Frigola et al., 2015; Tonai et al., 2019; Smith et al., 2020;).

El testigo GC16, obtenido en la campaña NUREIEV-1 (Tabla 2.1) ha sido escaneado con el *X-ray micro-CT MultiTom* del Laboratorio CORELAB. Las variaciones de densidad se observan en una escala de grises, donde las tonalidades más oscuras indican densidades menores y las tonalidades más claras densidades mayores. El análisis de los testigos se realiza tras la excitación del tubo de rayos X del MultiTom con 90 kV y 125 W, con un tiempo de exposición de 200 ms y empleando un filtro de Cu de 0,5 mm. Se obtienen, así, un continuo de cortes de 0,5 mm de grosor en 2.000 proyecciones, y una resolución del vóxel (de volumetric pixel, unidad cúbica que compone un objeto tridimensional) de 125  $\mu$ m. Las imágenes brutas obtenidas fueron procesadas con un software especializado y analizadas mediante ImageJ y Avizo®.



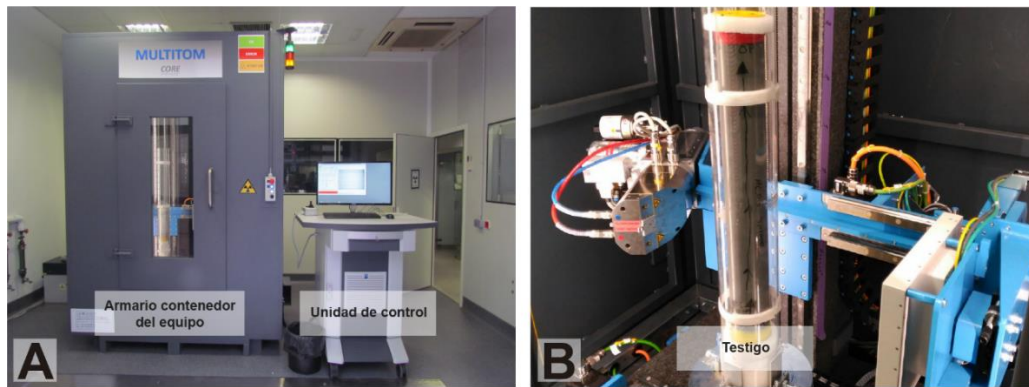


Figura 2.9. (A) Equipo de micro-tomografía computarizada X-ray micro-CT MultiTom del Laboratorio CORELAB. (B) Detalle de la fuente de rayos X de este equipo durante el escaneo de una sección de testigo.

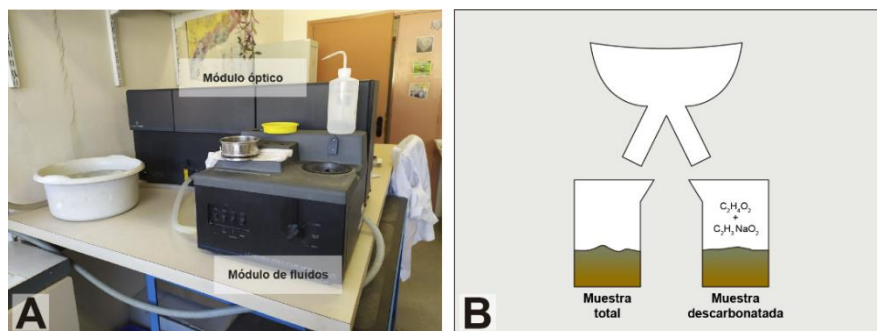
#### 2.3.4. Difracción láser: distribución del tamaño de grano

Los análisis granulométricos se realizaron mediante un difractómetro láser LS230 de *Beckman Coulter* instalado en el Laboratorio de Sedimentología del *Departament de Dinàmica de la Terra i de l'Oceà* (DTO-UB) (Fig. 2.10). El LS239 se basa en que las partículas de un determinado tamaño difractan la luz con un ángulo característico, que es más grande cuanto menor es la partícula. Para determinar los tamaños de grano se hace pasar un haz estrecho de luz monocromática a través de la muestra en solución, y las partículas en suspensión difractan el haz, el cual seguidamente es focalizado mediante unas lentes en un detector. El detector mide a diferentes intervalos de tiempo la distribución angular para obtener, finalmente, el tamaño de las partículas.

El equipo mide el porcentaje en volumen de las partículas con diámetros comprendidos entre 0,04 y 2.000  $\mu\text{m}$ . Entre las principales ventajas de esta técnica se cuentan la rapidez y la buena reproducibilidad de los análisis para un elevado rango de diámetros de partícula, así como la pequeña cantidad de muestra necesaria (Agrawal et al., 1991). La información obtenida es procesada mediante un software específico que calcula los parámetros granulométricos habituales y presenta la distribución de tamaños de grano en forma de curvas acumulativas o histogramas, una para cada canal analizado.

En esta tesis doctoral se han realizado 452 análisis granulométricos en muestras seleccionadas en todos los testigos de gravedad estudiados, con una media de 8 muestras por sección (Anexo 3). Previamente al análisis granulométrico se realiza un pretratamiento de la muestra para oxidar la materia orgánica que pueda contener, con el fin de evitar que los compuestos orgánicos formen agregados con el resto de partículas. Para ello, se toman 2 g de muestra si se trata de arenas, o 1 g si se trata de arcillas, y esa cantidad se mezcla con 50 ml de agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 10%. Se realizan 2 ataques de 2 días de duración cada uno, secando las muestras en la estufa entre ataque y ataque. Posteriormente, la muestra atacada se reparte entre dos vasos mediante un embudo, subdividiéndola de la forma más homogénea

posible. Una de las submuestras —denominada muestra total— se analiza directamente, mientras que sobre la otra se realiza un segundo ataque con ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ) y acetato de sodio ( $C_2H_3NaO_2$ ) para eliminar los carbonatos, consiguiendo así una muestra descarbonatada (Fig. 2.10B). El ácido acético y el acetato se retiran de las muestras mediante centrifugación, lavando a continuación con agua destilada y retirando el sobrenadante. Antes del análisis en el LS230, las muestras se pasan por un agitador mecánico durante dos horas, y después se filtran con un tamiz de 2 mm para retener cualquier partícula de un diámetro mayor que pueda obstruir el circuito y, finalmente, se introducen en el aparato para efectuar las mediciones.

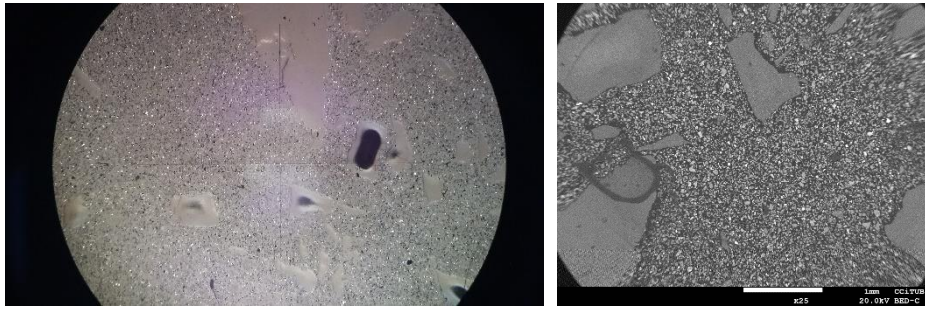


**Figura 2.10.** (A) Analizador de tamaño de partículas por difracción de rayos láser LS230 del Laboratorio de Sedimentología del Departamento de Dinámica de la Tierra y el Océano. (B) Separación de dos submuestras para su análisis, la muestra total, atacada solo con  $H_2O_2$ , y la muestra descarbonatada, atacada además con  $C_2H_4O_2$  y  $C_2H_3NaO_2$ .

### 2.3.5. Microscopía electrónica de barrido: caracterización morfológica y composición química

La microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) proporciona imágenes bidimensionales o tridimensionales de la muestra, con magnificación y resolución elevadas, permitiendo la caracterización de los materiales por contraste topográfico o composicional. Debido a la naturaleza heterogénea y microgranular de las muestras (Fig. 2.11), se escogió esta técnica como la más óptima para la realización de la caracterización morfológica de los minerales. Para ello, utiliza un haz de electrones generado por un filamento (Fig. 2.12).

El tipo de imagen que se obtiene depende de la interacción de los electrones con la muestra, sea mediante electrones secundarios (*secondary electrons*, SE) o retrodispersados (*backscattered electrons*, BSE). Además, se pueden realizar microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), en la que el exceso de energía generado se balancea mediante la emisión de rayos X desde la muestra, el cual es característico de cada elemento, permitiendo, por tanto, conocer su composición química.



**Figura 2.11.** Comparación entre visualización de componentes minerales en el microscopio petrográfico clásico (izquierda) y la microscopía electrónica de barrido (derecha).

Las imágenes por microscopía electrónica obtenidas en esta tesis doctoral se realizaron mediante BSE, que se producen cuando un electrón del haz generado choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario (Fig. 2.12C). La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente al número atómico de la muestra, por lo que se utiliza para obtener un mapa con la información topográfica y composicional de la muestra, reflejado por una variación de tonos en escala de grises.



**Figura 2.12.** (A) Microscopio JEOL J-7100F de los *Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona* (CCiTUB) empleado en el análisis de las muestras. (B) Detalle de la colocación de la muestra dentro del equipo. (C) Esquema teórico del principio de funcionamiento del SEM, donde se ilustran algunas de las señales generadas por la interacción del haz primario de electrones con la superficie de la muestra, así como la emisión de electrones después de la incidencia del haz emitido. BSE: electrones retrodispersados. R-X: rayos X.

Las muestras fueron preparadas en el *Servei de Làmina Prima* de la *Facultat de Ciències de la Terra* de la *Universitat de Barcelona* (FCT-UB). Antes de su congelación y liofilización, se efectuó un lavado preventivo de las muestras para evitar la precipitación de sales durante la liofilización. Las muestras se lavaron 5 veces con etanol, para evitar la posible oxidación de sulfuros, al 50 % (primer lavado), al 70% (segundo lavado), y al 90 % (tres últimos lavados). Entre lavados se pasaron por ultrasonidos para disgregar bien las partículas, retirándose el sobrenadante mediante centrifugación a 3.000 r.p.m., durante 5 minutos. Los depósitos se agregaron en una probeta con una resina epoxy, y después se les recubrió con una película carbonosa para conferirles propiedades conductoras. En el estudio se ha empleado un evaporador en alto vacío *Emitech K-950X* y un microscopio de emisión de campo JEOL J-7100F en condiciones de alto vacío ( $\sim 9 \times 10^{-5}$  Pa y voltaje de aceleración 20 kv) con un sistema de microanálisis EDX acoplado de *Oxford Instruments INCA*, y un tiempo de adquisición de 60 s por microanálisis.

### **2.3.6. Difracción de rayos X: mineralogía**

La difracción de rayos X (*X-ray diffraction*, XRD) es una de las técnicas más empleadas para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas de las rocas y otros materiales. Cuando atraviesan una estructura cristalina, los rayos X son difractados por las capas atómicas del cristal, siendo finalmente captados por los detectores del difractómetro. La intensidad de difracción que se genera es medida como una función de la dirección de emisión, y el ángulo entre la dirección del haz emitido y el recibido se denomina  $2\theta$  (Jauncey, 1924).

Con este método se han analizado 36 muestras representativas de la diversidad de materiales investigados, previamente secadas y molidas. Las muestras se prepararon según la técnica en polvo, colocándolas en unas capsulas de 16 mm de diámetro y 2,5 mm de altura, que se analizaron en los *Centres Científics i Tecnològics* de la *Universitat de Barcelona* (CCiTUB) mediante un difractómetro de polvo *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1* con geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  de 240 mm de radio. La radiación se genera desde un tubo de Cu con un filtro de Ni que emite una radiación  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) a 45 kV y 40 mA, con la muestra girando a 2 revoluciones por segundo. El detector *X'Celerator* tiene una longitud activa de  $2,122^\circ \theta/2\theta$  y un escáner de  $4^\circ$  a  $80^\circ$  con tamaño de salto de  $0,017^\circ$  y 80 segundos de tiempo de medida por cada salto. Las fases minerales de los difractogramas fueron identificadas y cuantificadas con el software *X'Pert Highscore* de *PANalytical*. El alto contenido en Fe en numerosas muestras dificultó la identificación de minerales con poco volumen (i.e. por debajo del 5-10% en peso).

### **2.3.7. Espectrometría de masas: concentración elemental**

Con el fin de calibrar los resultados obtenidos mediante el escáner de XRF, y poder convertir seguidamente los valores semicuantitativos en datos cuantitativos para un grupo de elementos particularmente relevantes (As, Cu, Fe, Pb y Zn) (Weltje y Tjallingii, 2008), se realizaron varios análisis de concentración elemental en 13 muestras seleccionadas mediante un espectrómetro de masas por plasma acoplado inductivamente (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) y un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES). También se tuvieron en cuenta las calibraciones efectuadas previamente por Cerdà-Domènech et al. (2020). En ambas técnicas espectrométricas la muestra es vaporizada e ionizada a temperaturas elevadas mediante un dispositivo de plasma acoplado inductivamente. Los análisis de espectrometría se realizaron en los CCiTUB, utilizándose un instrumento ICP-MS *Perkin-Elmer Elan-6000* para los elementos en concentraciones altas y un ICP-OES *Perkin-Elmer 8300* para los elementos en concentraciones bajas.

Las muestras fueron congeladas, liofilizadas y molidas con un mortero de ágata. Posteriormente, se efectuaron tres ataques en días consecutivos (Fig. 2.13). Para el primer ataque se introduce la muestra en

un reactor de teflón, se mezcla con 2,5 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65%, y seguidamente se coloca en una estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante un mínimo de 12 horas. A continuación, se centrifuga la muestra y se retira el sobrenadante, que será la primera solución a analizar, enrasando en un matraz de 50 ml (solución A). El segundo ataque consiste en mezclar el residuo sólido resultante del primer ataque con 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$ , 5 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, y 2,5 ml de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) al 70%, y de nuevo se lleva a la estufa. El tercer ataque se efectúa con  $\text{HClO}_4$  en caliente, poniendo las muestras en un baño de arena a  $270^\circ\text{C}$ . Cuando comienza a evaporarse el  $\text{HClO}_4$ , se ataca la muestra con 2 ml de  $\text{HNO}_3$ , 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 2 ml más de  $\text{HClO}_4$ , de manera preventiva, para eliminar la materia orgánica, y se cubre con un vidrio de reloj, dejando que se produzca un reflujo durante unos 15 minutos. Después, se retira el vidrio y se deja que la muestra se evapore hasta la formación de una pequeña gota con sequedad incipiente en el fondo del reactor de teflón. Acto seguido se retiran los reactores del baño de arena, se dejan enfriar y se prepara la segunda solución a analizar (solución B) con 5 ml de agua y 2 ml de  $\text{HNO}_3$ , enrasando de nuevo a 50 ml en el matraz.

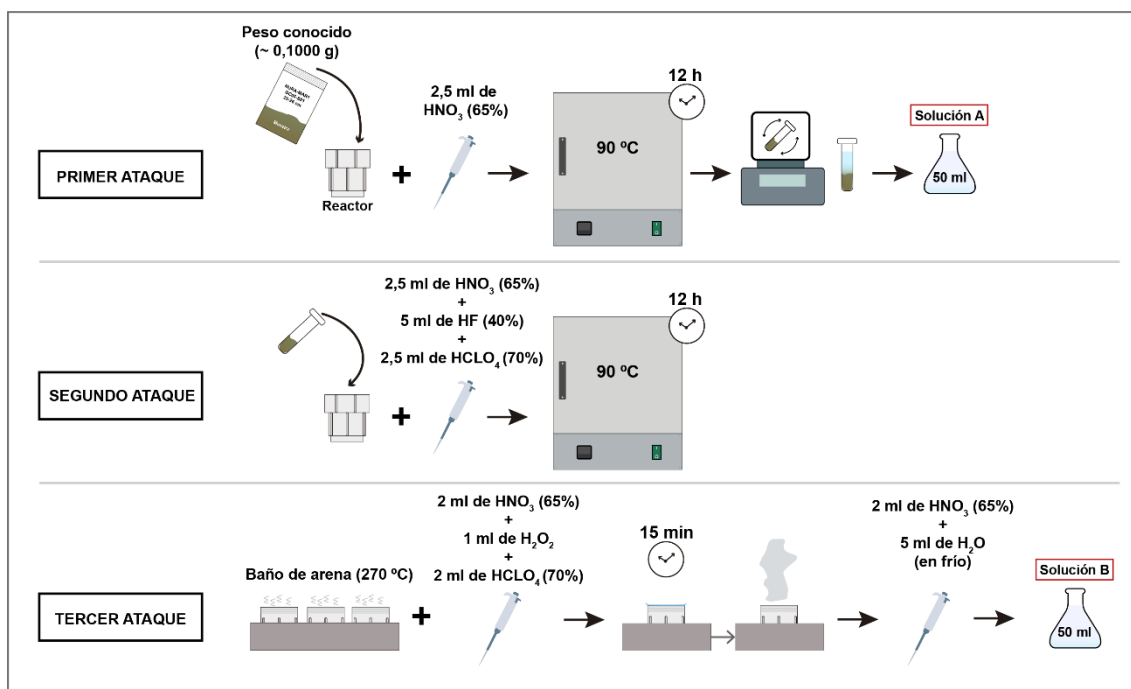


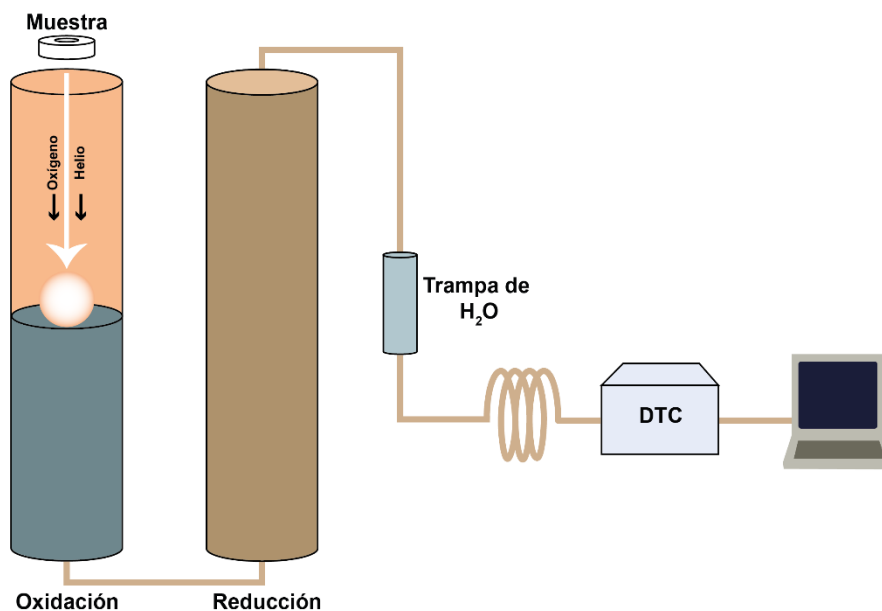
Figura 2.13. Esquema del procedimiento de ataque de muestras con el fin de obtener soluciones para su ulterior análisis mediante espectrometría de masas.

### 2.3.8. Análisis orgánico elemental: contenido en carbono y carbonatos

Este tipo de análisis proporciona información sobre elementos de origen orgánico, como el carbono (C), el nitrógeno (N) o azufre (S), centrándonos en esta tesis doctoral en el primero de estos elementos. Los compuestos de C en los océanos pueden ser orgánicos o inorgánicos y se encuentran, bien en forma

disuelta (dissolved organic/inorganic carbon, DOC y DIC), o bien en forma particulada (*particulate organic/inorganic carbon*, PIC y POC).

El contenido de C (Fig. 2.14) se obtiene mediante la combustión de la muestra en un horno a elevada temperatura (1.000 °C). Los gases generados por dicha combustión son impulsados con helio por una tubería reductora, donde los compuestos de C se reducen de manera segura a CO<sub>2</sub>. El resto de especies gaseosas presentes (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, etc.) se eliminan gracias a unos reactivos. A continuación, se pasa por un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica que permite medir el CO<sub>2</sub>, y así calcular, por un lado, el contenido de C orgánico de la muestra (CO) y, por otro, el C total (CT). El instrumento utilizado para analizar las muestras fue el analizador orgánico elemental *Thermo EA 1108* de *ThermoScientific* de los CCiTUB. Las condiciones de trabajo fueron estándar: un caudal de helio a 120 ml · min<sup>-1</sup>, horno de combustión a 1000 °C de temperatura, horno de columna cromatográfica a 60 °C y bucle de oxígeno de 10 ml a 100 kPa. El límite de cuantificación es del 0,1-0,2 %.



**Figura 2.14.** Esquema sintético para la determinación del carbono (C) tras la combustión de la muestra. DTC: detector de conductividad térmica (adaptado de Krotz y Giazzi, 2018).

Para este análisis se seleccionaron 107 muestras representativas, que se secaron, liofilizaron y molieron. Con una balanza analítica de gran precisión *Kern 510-ABT-5M* se pesaron 40 mg de cada muestra, 20 mg para la medición del CT y los otros 20 mg para la determinación del CO. Los 20 mg de muestra se introducen en unas pequeñas capsulas metálicas, de estaño para el CT, y de plata para el CO. Además, para el análisis del CO, es necesario realizar con antelación unos ataques con ácido clorhídrico (HCl) y así eliminar el contenido carbono inorgánico (CI) presente, repitiéndose tantas veces como sea necesario hasta que deje de observarse efervescencia en la muestra. Se realizaron dos ataques con 50 ml de HCl al 10%, poniendo las muestras en la estufa a 60°C durante unas 3 horas entre ataque y ataque. Finalmente, para ambos

análisis se añade un catalizador de pentaóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), y se preparan unas bolitas con la ayuda de unas pinzas, poniéndolas acto seguido en las cápsulas para el análisis.

El contenido de CI se obtiene como resultado de la diferencia entre los dos primeros, según la ecuación [2]. Además, el CI en el océano, está formado mayoritariamente por carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), que se puede calcular mediante la ecuación [3]:

$$[2] \quad CI = CT - CO$$

$$[3] \quad CaCO_3 = \frac{CI \times 100}{12} \cdot (\%)CaCO_3 \text{ en las muestras}$$

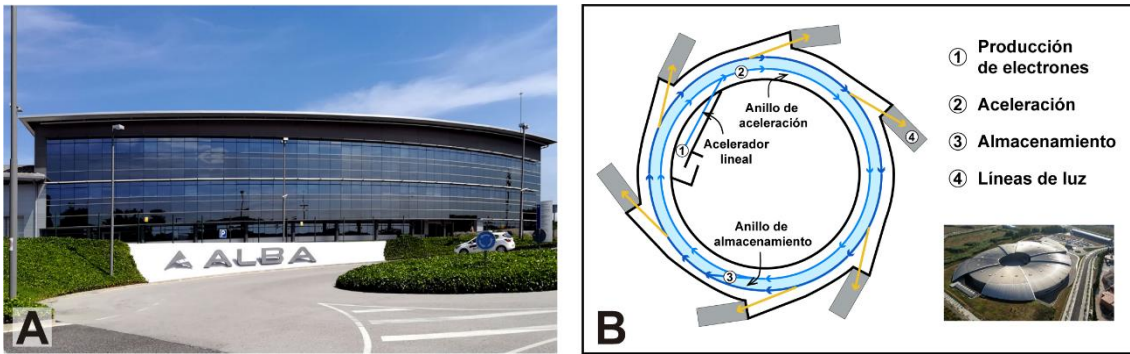
donde CI es el carbono inorgánico, CT el carbono total, CO el carbono orgánico,  $CaCO_3$  el carbonato de calcio, y 12, el ratio de la masa molecular del C en el carbonato. El porcentaje de carbonato se obtuvo del análisis mineralógico de las muestras (cf. sección 2.3.6 y Anexo 2).

### **2.3.9. Luz de sincrotrón: estados de oxidación del As y el S**

Un sincrotrón es un acelerador de partículas de altas energías en el que éstas se mantienen en una órbita cerrada. Hay unos 50 sincrotrones en todo el mundo, una veintena de ellos en Europa, entre los cuáles el más conocido es el Gran Colisionador de Hadrones (*Large Hadron Collider*, LHC) de la Organización Europea para la Investigación Nuclear (*Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*, CERN), en la frontera franco-suiza. En España hay un único sincrotrón, el ALBA, próximo a Barcelona (Fig. 2.15A).

Las partículas se aceleran en dos etapas. En la primera se utilizan campos eléctricos para aumentar la velocidad de las mismas a lo largo de un tramo recto o lineal, mientras que en la segunda las partículas entran en un anillo propulsor donde, con la mediación de campos electromagnéticos, alcanzan finalmente una velocidad casi igual a la de la luz, dando 1 millón de vueltas por segundo (Fig. 2.15B). Durante este proceso, las partículas emiten un tipo de luz, llamada “luz de sincrotrón”, que permite estudiar la estructura atómica y molecular de los materiales, así como sus propiedades. La luz emitida se recoge y utiliza en las denominadas “líneas de haz” o “líneas de luz” (*beam lines*), que se colocan de manera recta y tangente al anillo principal, para experimentos diversos (Fig. 2.15B).

En el marco de esta tesis doctoral, se ha utilizado el sincrotrón ALBA para investigar los estados de oxidación del arsénico (As) y del azufre (S) —dos elementos de especial relevancia ambiental y ecotoxicológica, especialmente el As— en los depósitos submarinos aguas afuera de la bahía de Portmán. El sincrotrón ALBA acelera electrones, mientras que otros sincrotrones de mayor magnitud, como el LHC del CERN, aceleran partículas mucho más pesadas como los protones, que son 2.000 veces más pesados que los electrones.



**Figura 2.15.** (A) Edificio del sincrotrón ALBA en Cerdanyola del Vallès, en la provincia de Barcelona. (B) Esquema del funcionamiento del sincrotrón ALBA (adaptado de <https://www.albasynchrotron.es/es/divulgacion/recursos-educativos>).

En el ALBA, para generar luz de sincrotrón los electrones se aceleran a lo largo de un tubo con un perímetro de 268 m —a título comparativo, el LHC tiene una circunferencia de 28 km—y con una energía de 3 GeV. Estos electrones se obtienen calentando una superficie metálica por encima de los 1.000 °C hasta que adquieren energía suficiente para salir de la estructura del metal y abandonarlo. De las varias líneas de luz del sincrotrón ALBA, se ha utilizado la línea *BL22 CLAES*, de espectroscopia de absorción (*X-ray absorption spectroscopy*, XAS) y emisión de rayos X, en modo transmisión y en modo fluorescencia. Se seleccionó esta línea porque ofrece el rango de energía requerido (de 2,4 a 63,2 keV), así como una configuración adecuada para el manejo de muestras sensibles al aire (Simonelli et al., 2016).

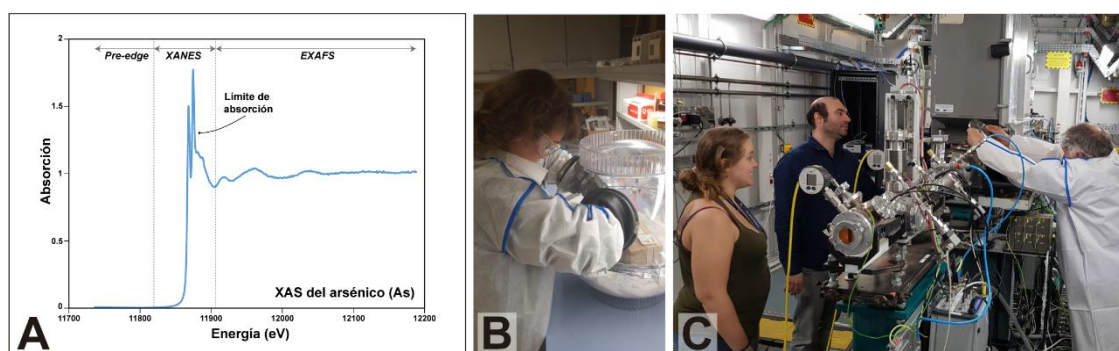
El procedimiento se basa en el análisis del espectro de energías absorbido por la muestra. Los resultados obtenidos mediante XAS se presentan en una gráfica con dos regiones energéticas las cuales, a su vez, dan nombre a las dos técnicas principales, que son la “estructura fina de absorción de rayos X extendida” (*extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) y la “absorción de rayos X cerca del borde de la estructura” (*X-ray absorption near edge structure*, XANES), ambas reflejadas en el espectro típico de XAS (Fig. 2.16A) (Luo y Zhang, 2010).

Así, para conocer los estados de oxidación del As y del S se ha empleado la técnica XANES de borde K (*K-edge XANES*), permitiendo el estudio de los estados de oxidación de los elementos objetivo. Con este fin se extrajeron muestras representativas del depósito submarino, teniendo en cuenta el factor profundidad dentro del mismo, razón por la cual se han analizado muestras cada 20-30 cm del testigo más largo disponible, el GC21, de 432 cm (Tabla 2.1). También se ha usado el testigo MC04, de 60 cm de longitud, para tener muestra de los niveles más superficiales post-vertido (Tabla 2.1).

Para evitar la exposición de los materiales al aire y, por tanto, su oxidación, los testigos se cortaron en subsecciones de 20-25 cm de longitud en las instalaciones de la FCT-UB, y se sellaron para su traslado al sincrotrón ALBA. Una vez en el ALBA, se abrieron dentro de una caja guantera (*glove box*) con atmósfera controlada de nitrógeno (Fig. 2.16B). En cada subsección, las submuestras fueron seleccionadas



atendiendo a sus propiedades físicas, medidas previamente con el MSCL. Las muestras se colocaron a continuación en celdas de Teflon® diseñadas específicamente y se sellaron con una película Mylar® de 2,5 µm de espesor. Se dejaron estabilizar durante 2-5 min dentro de la atmósfera controlada, y acto seguido se transfirieron a la cabina experimental de CLAESS, colocándolas en una cámara de vacío (Fig. 2.16C). Para la calibración de los espectros del As y del S se utilizaron patrones cristalinos naturales puros con As y con S de la colección de minerales del Museu de Ciències Naturals de Barcelona (MCNB), concretamente MCNB02-arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), MCNB15-oropimente ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), MCNB05-escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), MCNB22-yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y MCNB17-pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Resultaron buenos estándares para el As, pero no para el S, de acuerdo con los resultados obtenidos.



**Figura 2.16.** (A) Ejemplo de un espectro XAS completo de As en una de las muestras. La región XANES está comprendida entre 30 y 50 eV por encima del borde de absorción y muestra variaciones intensas de la absorción. La EXAFS se encuentra entre 50 hasta unos 1000 eV por encima, y presenta oscilaciones más suaves. (B) Caja guantera con atmósfera controlada de nitrógeno usada en la manipulación de las muestras previa a su transferencia a la cabina experimental de CLAESS. (C) Interior de la línea de luz, colocando una muestra en la BL22 CLAESS para su análisis.

Para determinar el estado de oxidación se efectuaron escaneos XAS de hasta 300 eV por encima de los umbrales de absorción del borde K del As y el S. Todas las mediciones se realizaron con un orificio (*pinhole*) de tungsteno, lo suficientemente pequeño y con un flujo de fotones reducido para evitar daños en el haz y obtener espectros XANES de buena calidad. Durante el experimento, el haz de rayos X se mantuvo en condiciones de vacío, desde el anillo del sincrotrón hasta la cabina experimental, con el fin de minimizar la absorción de rayos X que se produce cuando se trabaja en bajas energías (Simonelli et al., 2016), además de mantenerse a temperatura ambiente. No se observó oxidación ni del As ni del S. Las mediciones de As y S mediante XANES de borde K se realizaron en modo de fluorescencia, con un detector de diodo de deriva de silicio Amp-Tek® colocado a 90° del haz incidente. Todos los datos de XANES de borde K del As y del S se recopilaron en modo rápido, realizando un escaneo de energía monocromador completo en 30 segundos, para minimizar la exposición de la muestra al haz. El número total de escaneos de energía por muestra varió según la calidad de los espectros. En la mayoría de los casos fueron suficiente entre 5 y 10 escaneos, aunque alguna muestra necesitó más de 20. La reducción de datos para los espectros XANES

de borde K del As y del S (calibración, supresión del fondo, y normalización) se efectuó con el software *ATHENA Package* (Ravel y Newville, 2005).

El tratamiento de los datos (calibración, supresión del fondo, y normalización), se ha realizado mediante el *ATHENA Package* (Ravel y Newville, 2005). El análisis de los datos de As de borde K se ha efectuado mediante la combinación lineal de los espectros (LCF). Este ajuste es un método de análisis para la interpretación de XANES utilizando estándares de referencia. Este método establece que los datos de una muestra desconocida se pueden entender como una superposición lineal de los datos de dos o más muestras conocidas. Por lo tanto, el análisis de LCF indica la fracción de la muestra desconocida. Debido a la ausencia de estándares apropiados para el S, el análisis de los resultados se realizó mediante una relación cruzada integrada de cada medida como en Xia et al. (1998).

### **2.3.10. Análisis estadístico de los datos**

Para el análisis del conjunto de datos obtenidos mediante el escaneo por fluorescencia de rayos X, se utilizó el software *Statgraphics Centurion XVIII*. Con el fin de conocer hasta qué punto los contenidos en los elementos químicos investigados y sus asociaciones, así como los de CO y Cl, tienen carácter diagnóstico para discriminar las distintas etapas en la evolución del depósito se ha realizado un Análisis de Componentes Principales (PCA) y una correlación de Pearson con 14.601 puntos obtenidos mediante el análisis de los testigos con *XRF core scanner*, además de los valores obtenidos de CO y Cl.

Para el análisis de los resultados obtenidos mediante difracción láser se utilizó el software *GRADISTAT v.8* (Blott y Pye, 2001), que permite analizar a nivel individual, o en conjunto, los parámetros granulométricos de interés.



# CAPÍTULO 3 RESULTADOS

## **Relleno de la bahía y evolución de la línea de costa**

### **Estratigrafía del depósito submarino**

Descripción visual y tamaño de grano  
Densitometría y estructura 3D

### **Composición mineralógica**

Mineralogía  
Caracterización morfológica y geoquímica de los minerales

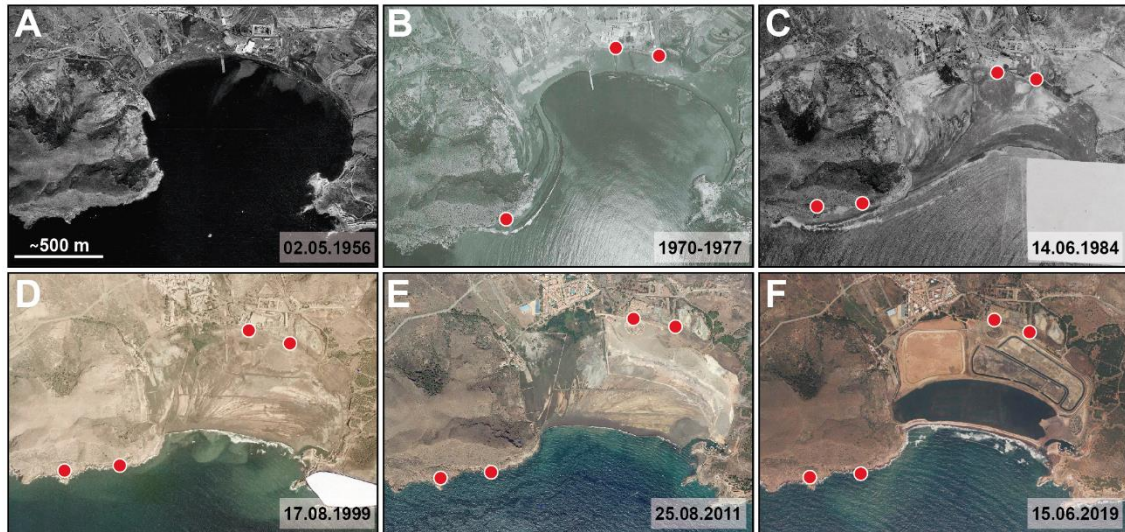
### **Propiedades físico-químicas de los materiales**

Propiedades físicas  
Composición y concentración elemental  
Concentración de carbono y carbonatos  
Análisis estadístico de los contenidos en metales, CO y Cl  
Estados de oxidación del As y del S



### 3.1. Relleno de la bahía y evolución de la línea de costa

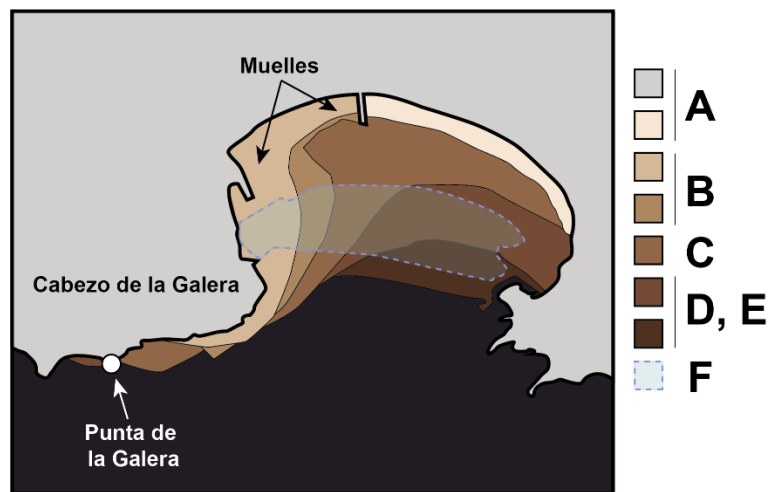
Para entender la transformación de la bahía de Portmán debida a la acumulación de vertidos mineros, se ha seleccionado y comparado un conjunto de fotografías aéreas (Fig.3.1). Estas imágenes muestran su estado inicial, antes del comienzo de la actividad minera a gran escala y del vertido de relaves al mar, y su relleno progresivo con el avance consecuente de la línea de costa.



**Figura 3.1.** Sucesión de fotografías aéreas (A-F) obtenidas entre 1956 (etapa pre vertido) y 2019. Las imágenes ilustran el relleno progresivo de la bahía y la evolución de la línea de costa, conjuntamente con los efectos de las actuaciones realizadas tras la finalización de la actividad minera y del vertido. Los puntos rojos indican distintos puntos de vertido que han podido ser identificados, siendo el principal y el más conocido el más occidental denominado "Punta de la Galera". Destacan plumas de partículas en suspensión cerca de la costa. Se observa el pueblo de Portmán a la izquierda del "Lavadero Roberto". Los recuadros blancos de las imágenes C y D son áreas sin información. Para mayor detalle acerca de las fuentes de las fotografías consultar la Tabla 2.2.

La fotografía más antigua (Fig. 3.1A) muestra la morfología original de la bahía de Portmán, en la que se pueden observar un muelle y un muelle de carga, en el centro y al oeste de la línea de costa de la bahía, respectivamente. En aquellos tiempos, los vertidos se producían en la parte central de la bahía, al este del pequeño muelle, como indican las plumas de partículas en suspensión en tonos más claros. Si bien, el volumen de vertido no era muy bien, sí fue suficiente para generar un primer cordón de playa al este del citado muelle. Con el paso del tiempo, la acumulación de los relaves se produce al oeste del pequeño muelle, seguramente debido a una reubicación del punto de vertido. El resultado es la formación de una serie de cordones de playa casi paralelos (Fig. 3.1B) los unos con los otros que se desarrollan de oeste a este. Ello acarrea la inutilización del muelle de carga, mientras que el pequeño muelle se va adaptando a la nueva línea de costa para así mantener una cierta utilidad. Además, se observa que también se está generando un depósito subaéreo en el sector este del "Cabezo de la Galera" (Fig. 3.1B, punto inferior), probablemente por la instalación de otro nuevo punto de vertido.

Posteriormente (Fig. 3.1C), se observa cómo se rellena la parte central de la bahía. Además, el cordón de playa formado frente al sector oriental del “Cabezo de la Galera” se va desplazando hacia el oeste hasta alcanzar la “Punta de la Galera”, donde se instala el punto de vertido principal. En consecuencia, el pequeño muelle de mitad de la bahía queda totalmente inutilizado. Al final de los vertidos, hacia 1990, la bahía se ha quedado totalmente aterrada. Más allá de un reajuste menor hacia una mayor linealidad del frente de playa (Figs. 3.1D y E), los cambios que se producen, principalmente en la parte emergida del depósito, son en relación con los intentos, hasta ahora fallidos, de regeneración ambiental de la bahía (Fig. 3.1. F; cf. sección 1.2.5). Toda la transformación descrita, queda sintetizada en el esquema evolutivo representado en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Esquema evolutivo sintético según el análisis y comparación de las fotografías aéreas realizado en la Figura 3.1, desde la etapa Pre vertido (A) hasta la actualidad (F, 2019).

Además del relleno de la bahía y del avance de la línea de costa, cabe destacar la presencia constante de plumas de partículas en suspensión (Fig. 3.3). Asimismo, se observa que varios años después del cese de los vertidos (1999, 9 años; 2011, 21 años; 2019, 29 años; Fig. 3.1) se sigue produciendo resuspensión, la cual sin duda contribuye a la redistribución de la fracción más final del depósito (Fig. 3.3).



**Figura 3.3.** Plumas de partículas en suspensión a lo largo del tiempo en, 1956 (A), 1970-1977 (B), y mediados de los años 80 (C) (de PNOA Histórico – A –, Peña et al., (2013) – B –, y Baños Páez, (2012) – C –).

## 3.2. Estratigrafía del depósito submarino

La estratigrafía de los materiales investigados se describe para las distintas propiedades y en todos los casos, de base a techo.

### 3.2.1. Descripción visual y tamaño de grano

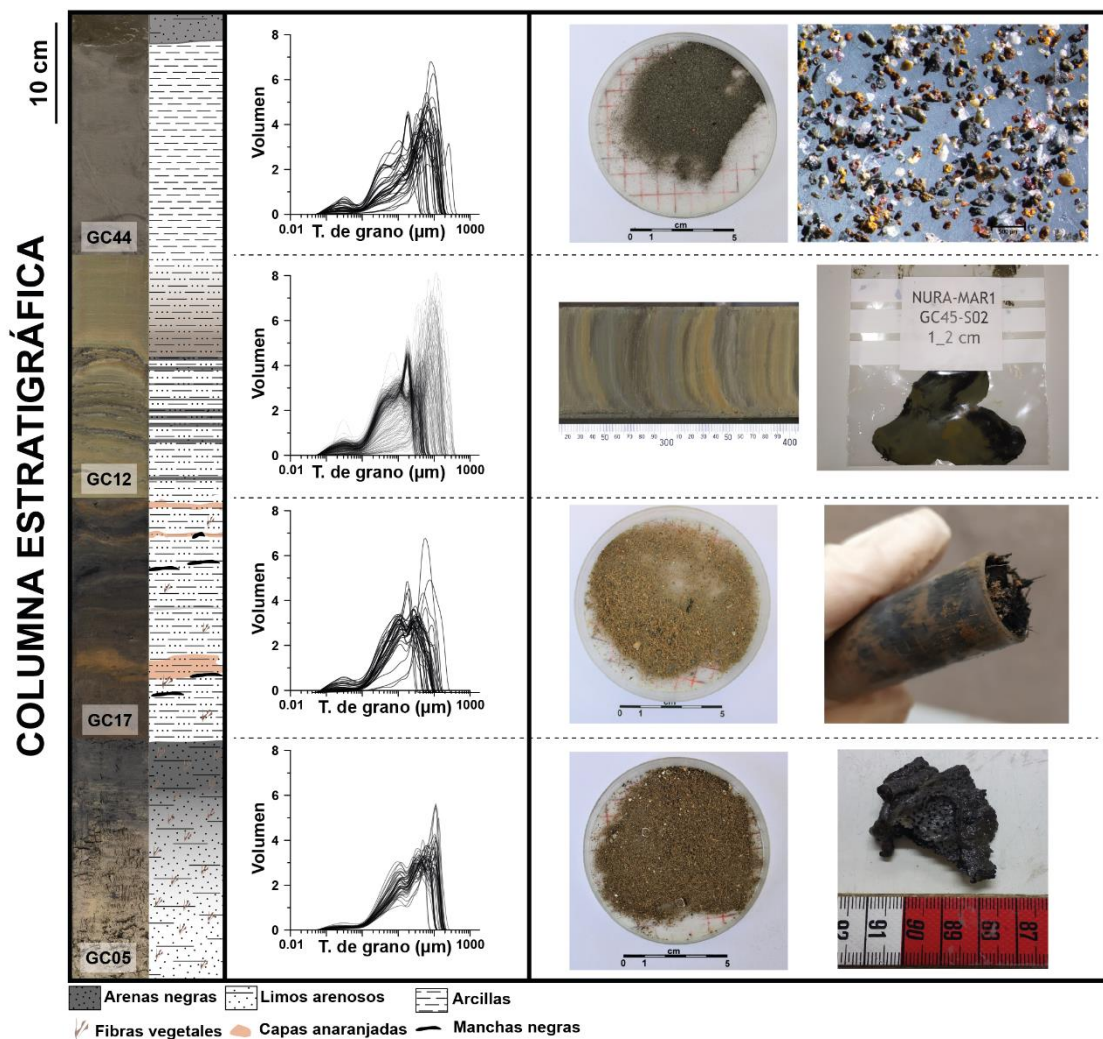
Los materiales recogidos en los testigos presentan variaciones apreciables. Hacia la base de los materiales investigados (Fig. 3.4), aparecen limos y limos arenosos masivos de color marrón amarillento (10Y-6/4, 10YR-2/1). Lo más característico de estos niveles es la presencia de abundantes fibras vegetales, así como bioclastos de diversos tamaños y naturaleza (fragmentos de bivalvos, erizos o gasterópodos, o foraminíferos). Hacia la parte superior, estos materiales adquieren progresivamente tonalidades negruzcas y, en paralelo, disminuye el tamaño de grano hacia materiales netamente limosos. Estos materiales basales se han identificado en 13 testigos, en localizaciones intermedias a distales, es decir, a partir de 1 km de distancia del principal punto de vertido.

Por encima (Fig. 3.4) aparecen materiales limosos con tonalidades marrones grisáceas oscuras (2.5YR-4/3, 10YR-3/2). Puntualmente se observan pasadas de color naranja (10YR-4/6) con motas negras. Su aspecto es generalmente masivo, aunque las pasadas anaranjadas evidencian la presencia de láminas de grosor milimétrico a centimétrico. En estos materiales las fibras vegetales, aunque presentes, son menos abundantes, al igual que los bioclastos, los cuales además son de menor tamaño. El contacto con los materiales situados por debajo se produce tanto de manera neta como gradual. Estos materiales no siempre están presentes, identificándose en 12 testigos, también en localizaciones intermedias y distales, es decir, a más de 1 km del principal punto de vertido.

Seguidamente, y por encima de los anteriores, se observa un intervalo intensamente laminado (Fig. 3.4) y muy heterogéneo. Las laminaciones aparecen en forma de alternancias paralelas y continuas de grosor milimétrico a centimétrico. Se hacen evidentes principalmente por dos razones: cambios en el tamaño de grano (depósitos polimodales), y en la coloración. En el primer caso, alternan pasadas de arcillas y limos con pasadas de arenas. Estas laminaciones dejan de ser tan marcadas en los testigos más alejados del principal punto de vertido. En cuanto al color, aunque las tonalidades olivas son las predominantes (5Y), las pasadas limo-arcillosas presentan diversos colores, como naranjas, grises u olivas, mientras que las pasadas arenosas son negras y destacan visualmente. Ocasionalmente, se han encontrado tramos limosos, centimétricos a decimétricos, masivos y homogéneos, algunos con capas arenosas hacia la base. La presencia de fibras vegetales y bioclastos es nula. Los materiales descritos en este párrafo se han identificado en todos los testigos.



Finalmente, en la proximidad de la interfase sedimento-agua, los materiales consisten en arenas finas, arenas limosas y limos entre semi-laminados y masivos, de colores grisáceos, aunque también con tonalidades más oscuras e incluso negras (5Y-4/1, 5Y-3/1, 5Y-2.5/1) (Fig. 3.4). En algunos testigos se ha podido observar algunas marcas de bioturbación. La aparición de dichos materiales no está condicionada por la distancia del principal punto de vertido. Posiblemente, estos materiales se han perdido en algunos testigos durante su obtención a causa de la técnica de recuperación empleada — sacatestigos de gravedad — (cf. sección 2.1). Allí donde estos materiales superiores aparecen mejor desarrollados, se observan cómo pasan de arcillas y limos grisáceos a materiales más arenosos y oscuros hacia techo.

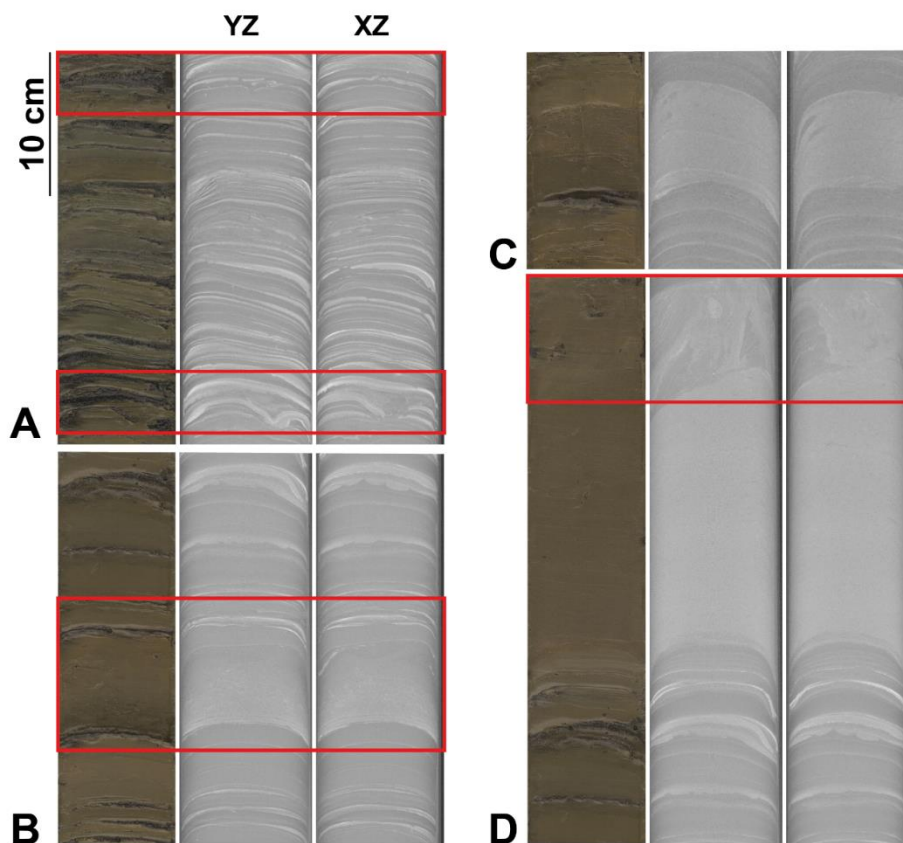


**Figura 3.4.** Características de los materiales que forman el depósito submarino de vertidos mineros de la bahía de Portmán. A la izquierda se muestra una columna estratigráfica sintética junto con las principales estructuras observadas. Seguidamente, se presentan los histogramas de tamaño de grano para los cuatro intervalos principales diferenciados. En las dos columnas de la derecha, se incluyen distintas imágenes que, de base a techo, consisten en: 1) muestra seca y tamizada ( $63 \mu\text{m}$ ) de los limos arenosos y limos marrón amarillento ricos en fibras vegetales y bioclastos, con un detalle de un bioclasto 3-4 cm de tamaño; 2) muestra seca y tamizada ( $63 \mu\text{m}$ ) de los limos y arcillas marrones con capas anaranjadas, y detalle de las fibras vegetales aún presentes en una muestra recién recuperada; 3) detalle del intervalo laminado multicolor de las capas, con una muestra recién recuperada con textura pastosa, típica de las arcillas; 4) muestra seca y tamizada ( $63 \mu\text{m}$ ) del intervalo arenoso superior, en el que no se observan a la lupa ni fibras vegetales ni bioclastos, si no sólo granos terrígenos. Ver situación de los testigos de referencia en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1.

### 3.2.2. Densitometría y estructura 3D

Las imágenes obtenidas con el tomógrafo *X-ray micro-CT MultiTom* han permitido observar con mayor finura aspectos de los materiales anteriormente descritos que pasaban inadvertidos tanto en la descripción visual como en las fotografías. A modo de recordatorio, indicar que el testigo analizado con esta técnica fue el GC16, que no alcanza la base de la secuencia estratigráfica descrita.

Las imágenes de tomografía muestran claramente que el intervalo intensamente laminado está formado por alternancia de láminas grises, menos densas, y láminas blanquecinas, más densas. Dicha alternancia en los colores se debe a cambios en el tamaño de grano asociados a cambios mineralógicos, correspondiendo las láminas grises a las pasadas arcillo-limosas multicolor, y las blancas a pasadas de arenas negras. A visu, dicha laminación parecía paralela y continua. Sin embargo, las imágenes de tomografía axial revelan la presencia de estructuras sedimentarias, como laminaciones cruzadas, microfracturas y estructuras de deformación (Fig. 3.5A).



**Figura 3.5.** Comparación entre fotografía (en color) e imágenes tomográficas del testigo GC16 en dos direcciones de corte YZ y XZ. Se muestran algunas de las observaciones más relevantes. **(A)** Materiales intensamente laminados: en el recuadro rojo de arriba se observan laminaciones cruzadas y un nivel fracturado, y en el recuadro rojo de abajo una capa deformada. **(B)** Cambios graduales de tonalidades grisáceas (recuadro rojo), indicadoras de mayor densidad cuanto más claras. **(C)** Nivel uniforme dentro de un paquete laminado. **(D)** Nivel deformado (recuadro rojo) que parece homogéneo en la fotografía. Ver situación del testigo en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1.

Las imágenes de la tomografía axial han ayudado a definir más detalladamente los tramos masivos y homogéneos observados visualmente dentro de los intervalos laminados (*cf. sección 3.2.1*). En primer lugar, en las imágenes de tomografía axial se observan que ciertos niveles presentan un cambio progresivo desde la base de los mismos, con tonalidades más claras (mayor densidad), hacia techo, con tonalidades más grisáceas (menor densidad) (Fig. 3.5B). Y, en segundo lugar, se observan niveles con una tonalidad de gris constante, es decir, sin variaciones relevantes de densidad (Fig. 3.5C). También ha permitido observar otro tipo de estructuras sedimentarias, como estructuras de deformación en capas donde a visu los materiales parecían homogéneos (Fig. 3.5D).

### 3.3. Composición mineralógica

#### 3.3.1. Mineralogía

Los cambios físicos descritos en la el depósito submarino de residuos mineros, son también perceptibles en la mineralogía. Los principales grupos minerales identificados son silicatos, carbonatos, filosilicatos y otros relacionados con la mineralización, como óxidos de hierro y sulfuros (Tabla 3.1).

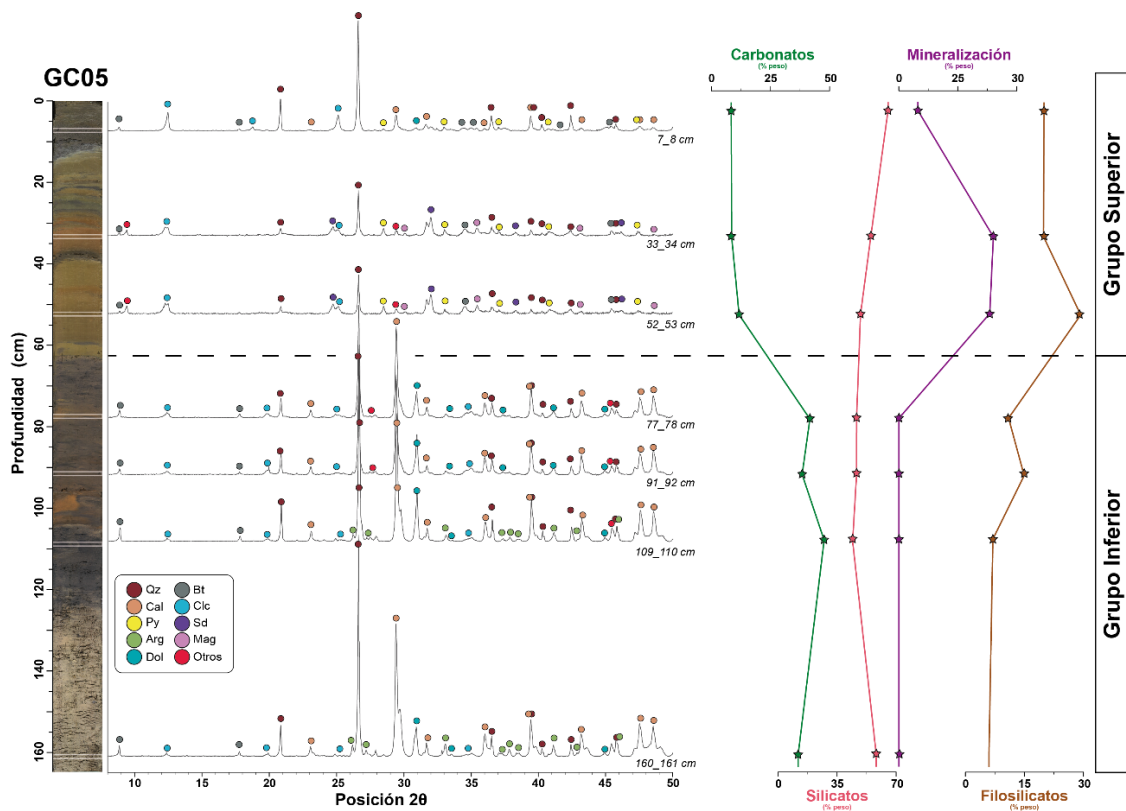
Grupos minerales	Minerales presentes	Fórmula
<b>Carbonatos</b>	Ankerita*	Ca(Fe <sup>2+</sup> ,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Aragonito (Arg)	CaCO <sub>3</sub>
	Calcita (Cal)	CaCO <sub>3</sub>
	Dolomita (Dol)	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Siderita (Sd)	FeCO <sub>3</sub>
<b>Silicatos y filosilicatos</b>	Cuarzo (Qz)	SiO <sub>2</sub>
	Biotita (Bt)	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Moscovita (Msv)	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>
	Greenalita (Gr)*	(Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2-3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
<b>Mineralización** (óx. Fe y sulfuros)</b>	Arsenopirita (Apy)*	FeAsS
	Esfalerita (Sph)*	ZnS
	Covellina* (Cv)	CuS
	Magnetita (Mt)	(Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Pirita (Py)	FeS <sub>2</sub>

**Tabla 3.1.** Grupos minerales y minerales presentes en el depósito submarino de residuos mineros de Portmán. Por su abundancia, se diferencia el subgrupo de los filosilicatos dentro de los silicatos. Las fórmulas minerales se han extraído de [www.mindat.org](http://www.mindat.org). \* Fases minerales minoritarias o secundarias. \*\* Para la cuantificación de los porcentajes de minerales, se han tenido en cuenta en para la mineralización, el porcentaje de ankerita y siderita, dada la relación de ambos con los yacimientos explotados.

Los limos arenosos y limos marrón amarillento, ricos en bioclastos de la base del depósito, y los limos marrones grisáceos con pasadas anaranjadas de la parte inferior del depósito (*cf. sección 3.2.1*) se pueden agrupar, ya que sus características mineralógicas son similares. Están formados principalmente por cuarzo (23-42 %), calcita (15-33%) y biotita (5-39 %), además de clinocloro (6-25%) y dolomita (4-14 %). También se describen otras fases carbonáticas, como el aragonito (7-10 %) localizado preferentemente hacia la

base, o la siderita (8 %, una muestra) identificada en los limos marrónáceos. Puntualmente, se identifican minerales como la magnetita (1 muestra, 11%) o la covellina (1 muestra, 18%). En conclusión, la mayor parte de la fracción mineral está formada por silicatos (49-72%), de los cuales el 12-47% son filosilicatos, y carbonatos (25-48 %), con porcentajes menores de grupos minerales relacionados con la mineralización (3-20%).

Ascendiendo en la columna estratigráfica, en el intervalo con laminaciones abundantes (*cf. sección 3.2.1*) el cuarzo sigue siendo el mineral mayoritario (11-42 %), junto con el clinocloro (14-43 %) y la biotita (11-28 %). En cambio, la calcita disminuye notablemente (0-22 %). Además, en estos niveles se presentan con mayor abundancia minerales ricos en hierro como la siderita (2-27 %), la magnetita (3-10 %), la pirita (2-6 %) y la ankerita (2-5 %). Por tanto, la agrupación mineral continúa estando dominada por los silicatos (50-90 %), de los cuales un 30-59 % son filosilicatos, mientras que los carbonatos están en porcentajes menores (2-39 %), mayoritariamente correspondientes a sus fases ricas en hierro. Además, lo más destacable en este intervalo es la aparición de fases minerales relacionadas con la mineralización en proporciones que pueden llegar a ser elevados (0-51 %).



**Figura 3.6.** Fotografía del testigo NURA-MAR1-GC05, representativo del depósito submarino de la bahía de Portmán, obtenido a 42 m de profundidad y 1,4 km al SSE del punto de vertido principal. Se incluyen los difractogramas de las muestras analizadas (n=7) en escala 2 $\theta$ . A la derecha, se muestran las principales agrupaciones minerales en %, calculados a partir de la cuantificación realizada mediante *X'Pert HighScore* (Tabla 3.2). En línea discontinua se marca el límite entre las dos asociaciones mineralógicas identificadas. Ver situación en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1. Arg: aragonito; Bt: biotita; Cal: calcita; Clc: clinocloro; Dol: dolomita; Mag: magnetita; Py: pirita; Sd: siderita; Qz: cuarzo.

Finalmente, en los materiales superiores más próximos a la interfase sedimento-agua, los principales minerales identificados son el cuarzo (26-45 %), el clinocloro (15-43 %), la biotita (20-26 %), y en una proporción mucho menor la calcita (0-7%) y la dolomita (0-7%). Destaca la aparición de arsenopirita (0-7 %) y esfalerita (0-3 %), además de pirita (hasta un 10 %). queda nuevo, los silicatos son la agrupación mineral principal (80-90 %), de los cuales el 41-63 % son filosilicatos, seguido por los carbonatos (0-9 %), que ya no presentan la fase mineral rica en hierro, y los propios de la mineralización (3-16 %).

La variación mineralógica observada en la vertical refleja la existencia de dos asociaciones mineralógicas principales (Fig. 3.6), a las que denominamos “ Grupo Inferior” (ej. Fig. 3.6, 77\_78 cm a 160\_161 cm) y “Grupo superior” (ej. Fig. 3.6, 7\_8 cm a 52\_53 cm), respectivamente.

Los indicadores para establecer dichas agrupaciones son la aparición o la práctica desaparición de los carbonatos y de los minerales asociados a la mineralización (Tabla 3.2), puesto que tanto los silicatos, en general, como los filosilicatos, están presentes en todo el espesor del depósito y, además, en porcentajes significativos.

Profundidad/muestra (cm)	Qz	Cal	Arg	Dol	Sd	Py	Mag	Clc	Bt
7-8	43	7	0	2	0	5	0	20	23
33-34	29	0	0	0	8	6	10	20	27
52-53	26	0	0	0	12	2	9	29	22
77-78	31	31	0	11	0	0	0	11	16
91-92	32	25	0	14	0	0	0	15	15
109-110	29	33	7	8	0	0	0	7	16
160-161	34	21	10	5	0	0	0	6	24

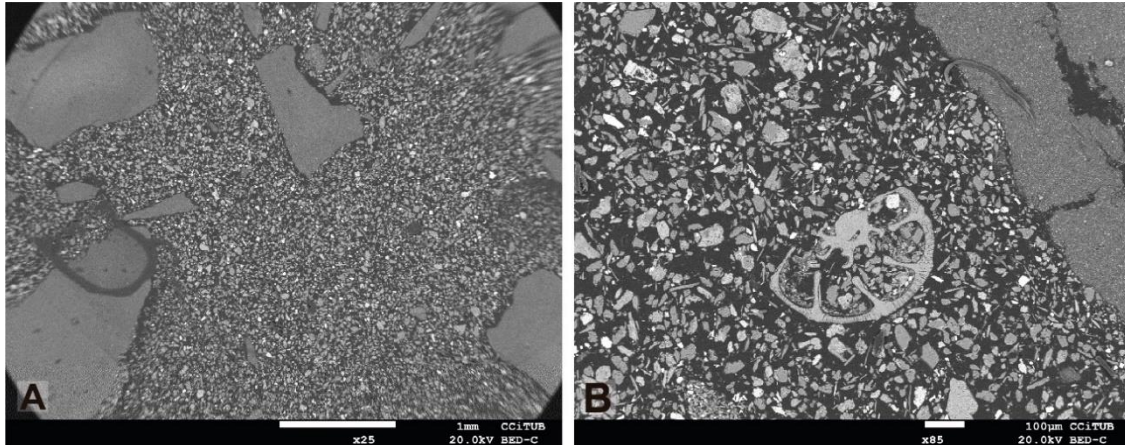
  

Profundidad/muestra (cm)	Silicatos	Carbonatos	Filosilicatos	Mineralización
7-8	86	9	43	5
33-34	75	8	46	24
52-53	77	12	51	23
77-78	57	42	26	0
91-92	62	39	30	0
109-110	52	48	23	0
160-161	64	36	30	0

**Tabla 3.2.** Porcentajes de los minerales (arriba) y los grupos minerales (abajo) identificados en NURA-MAR1-GC05. Arg: aragonito; Bt: biotita; Cal: calcita; Clc: clinocloro; Dol: dolomita; Mag: magnetita; Py: pirita; Sd: siderita; Qz: cuarzo. Silicatos = Qz+Clc+Bt; Carbonatos = Cal+Arg+Dol+Sd; Filosilicatos = Clc + Bt; Mineralización = Sd+Py+Mag.

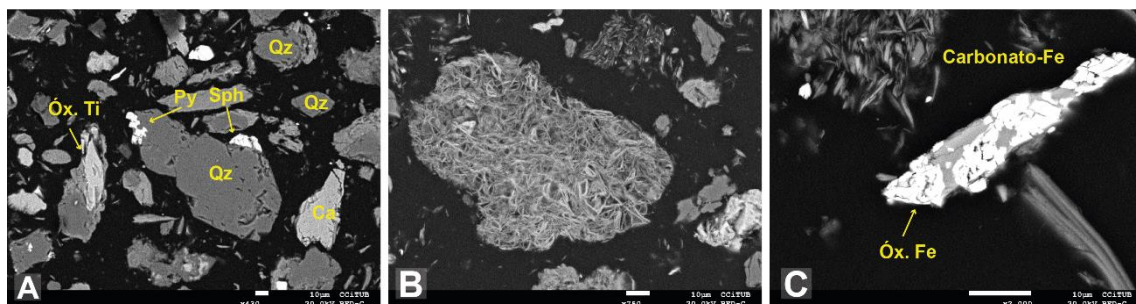
### 3.3.2. Caracterización morfológica y geoquímica de los minerales

La diversidad textural y composicional se puede observar también a escala microscópica. Se analizaron dos muestras de la interfase sedimento-agua. A nivel general, el material presenta una fábrica microclástica heterogénea. Los granos son pequeños, y presentan de diversa naturaleza y morfologías (Fig. 3.7).



**Figura 3.7.** Aspecto general de los materiales de la interfase sedimento-agua. Se puede observar una fábrica microgranular con granos y minerales de tamaño y morfología diversos (A). También se observan algunos bioclastos, como caparazones de foraminíferos, que confirman el carácter marino, aunque sea parcialmente, de estos depósitos (B).

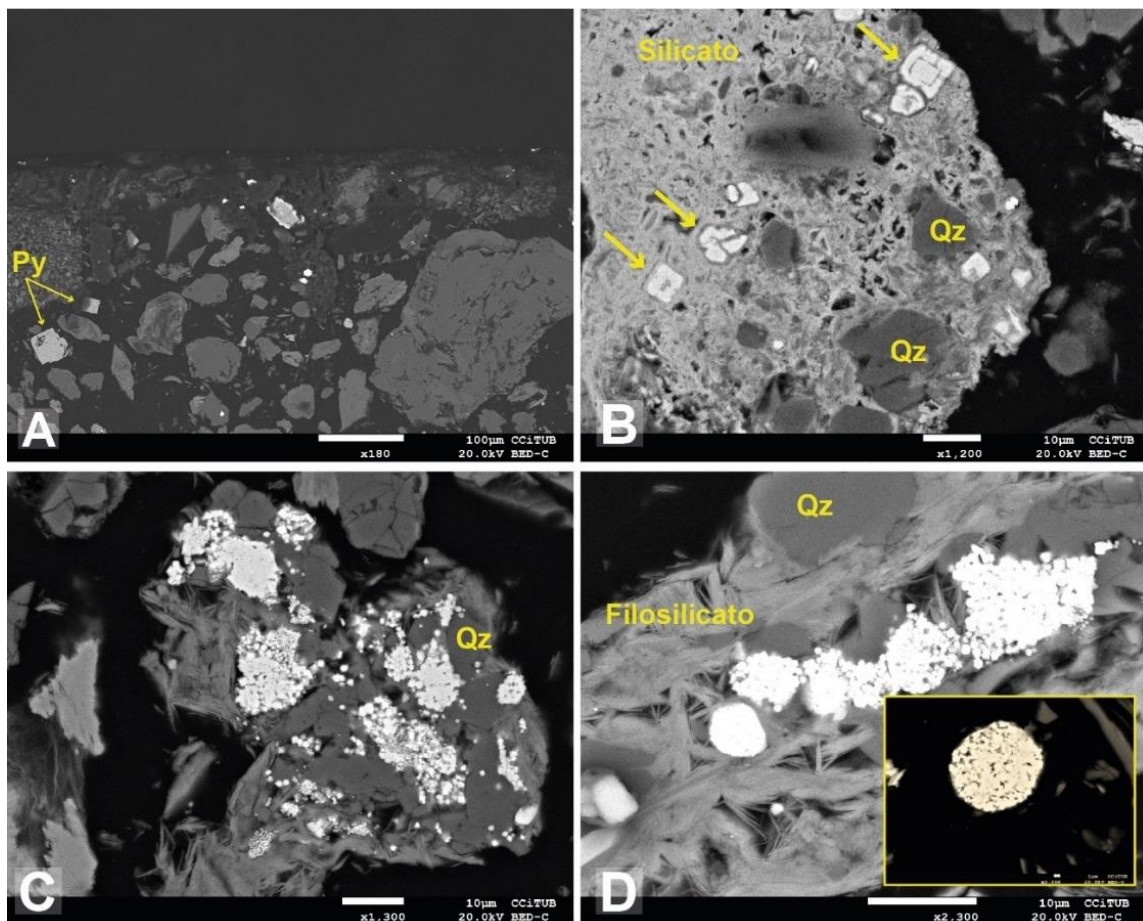
Los silicatos y carbonatos presentes, muestran una gran variedad tanto textural como composicional. De acuerdo con la difracción de rayos X, los granos de cuarzo, que presentan aspecto masivo y homogéneo son abundantes (Fig. 3.8A). También se han podido identificar otros tipos de silicatos como feldespatos y filossilicatos (grupo de las micas), que presentan hábitos muy variados: tabulares, aciculares y fibrosos (Fig. 3.8B). Composicionalmente, se han identificado, además, silicatos ricos en Fe. En cuanto a los carbonatos, texturalmente son similares a los silicatos, pero composicionalmente se detecta la presencia de Fe y Mn en su estructura (Fig. 3.8C).



**Figura 3.8.** (A) Imagen de SEM-BSE x 430 aumentos. Grano de cuarzo en el centro, con pirita alotrópica a la izquierda y un cristal de esfalerita en la parte de arriba. Además, a la izquierda de la imagen aparece un óxido de Ti asociado a un grano de cuarzo (flecha amarilla). También hay un grano de carbonato a la derecha. (B) Imagen de SEM-BSE x 750 aumentos. Silicato con hábito fibroso formado por Si, Al, Mg, Fe, Mn y Ca. (C) Imagen de SEM-BSE x 2.000 aumentos. Grano carbonático rico en Fe y Mn asociado a óxido de Fe. Ca: carbonato; Py: pirita; Qz: cuarzo; Sph: esfalerita.

Los óxidos/hidróxidos, primer subgrupo dentro de los minerales que forman parte de la mineralización, son abundantes y se presentan con tamaños de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ . Composicionalmente, predominan los óxidos/hidróxidos de Fe, aunque también son abundantes los óxidos/hidróxidos de Ti (Fig. 3.8A y C). Texturalmente, cuando están asociados a otros minerales como silicatos o carbonatos, presentan texturas en forma de agregados, pero también aparecen aislados como granos alotriomorfos de mayor tamaño.

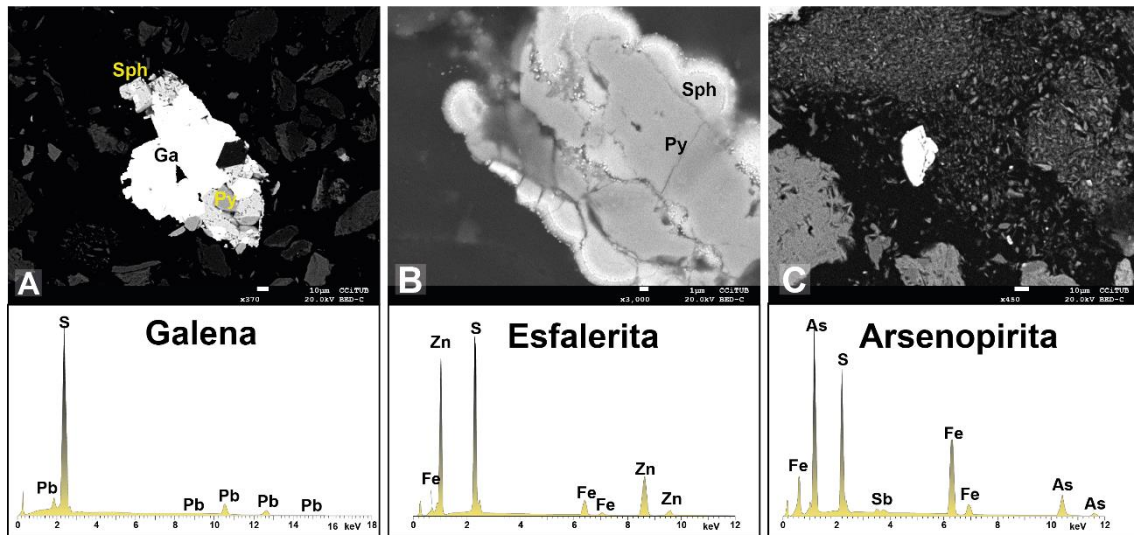
Respecto a los sulfuros, la pirita es el sulfuro predominante en las muestras, y presenta gran diversidad textural (Fig. 3.9). Su hábito más común es el cúbico e idiomorfo (Fig. 3.9A y B), pero en las muestras aparece generalmente fracturado, a causa de la naturaleza del procesamiento mineral, dando lugar a morfologías aparentemente distintas (triangulares, alargadas). También es común que aparezcan microagregados (1  $\mu\text{m}$ ) cúbicos idiomorfos (Fig. 3.9C), o incluso como agregados framboidales (pirita framboidal) (Fig. 3.9D).



**Figura 3.9.** (A) Imagen de SEM-BSE x 180 aumentos. Se observan dos granos de pirita cúbica de distinto tamaño. (B) Imagen de SEM-BSE x 1.200 aumentos. Silicato masivo y poroso que engloba tanto granos de cuarzo alotriomorfos como granos de pirita (flechas) que, aparentemente, parecen zonados. (C) Imagen de SEM-BSE x 1.300 aumentos. Pirita microgranular con cuarzo y silicatos fibrosos. (D) Imagen de SEM-BSE x 2.300 aumentos. Piritas framboidales y detalle de las mismas.

Otros sulfuros identificados son la esfalerita, la arsenopirita o la galena (PbS) (Figura 3.10). En las muestras analizadas, la esfalerita es el segundo sulfuro más abundante. Sus hábitos suelen ser idiomorfos pero, al igual que la pirita, a menudo aparecen fragmentados. También se ha identificado esfalerita botroidal

creciendo alrededor de un grano de pirita. La galena y la arsenopirita, son menos abundantes, presentándose como granos muy pequeños y hábitos alotriomorfos.



**Figura 3.10.** Imágenes de diversos sulfuros, junto a los resultados de su análisis por EDX. **(A)** Imagen SEM-BSE x 370 aumentos. Grano de unas 100  $\mu\text{m}$  que muestra la paragénesis Ga-Py-Sph. La galena presenta marcas denominadas “punta de flecha”. La esfalerita también tiene un hábito idiomorfo, mientras que la pirita tiene contornos más irregulares y menor reflectividad. **(B)** Imagen SEM-BSE x 3.000 aumentos. Grano de pirita alotriomorfa con esfalerita botroidal creciendo alrededor. Además, se observan pequeños granos creciendo en el borde superior de la esfalerita, y en el límite Py-Sph. También se trata de pequeños cristales de esfalerita. **(C)** Imagen SEM-BSE x 450 aumentos. Grano de arsenopirita de unas 30  $\mu\text{m}$ .

### 3.4. Propiedades físico-químicas de los materiales

#### 3.4.1. Propiedades físicas

Además de las propiedades físicas medidas directamente en los testigos (*cf. sección 2.3.1*), también se ha calculado la porosidad de los materiales a partir de la GD. El rango de variación para la GD y la P-WV es relativamente estrecho, entre 1,5 y 2,2  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para la primera, y entre 1.450-1.660  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  para la segunda. En cambio a la MS, presenta un rango de variación muy amplio, entre 0 y 9.300  $\text{Slx}10^{-5}$ . También se describe la luminosidad ( $L^*$ ) obtenido por las fotografías realizadas en el *XRF core scanner* (Anexo 4). Los resultados presentados en este apartado reflejan el análisis de todos los testigos analizados para esta tesis doctoral (Anexo 5). Sin embargo, y a modo de síntesis, se muestran solo algunos de ellos en las figuras mostradas a continuación.

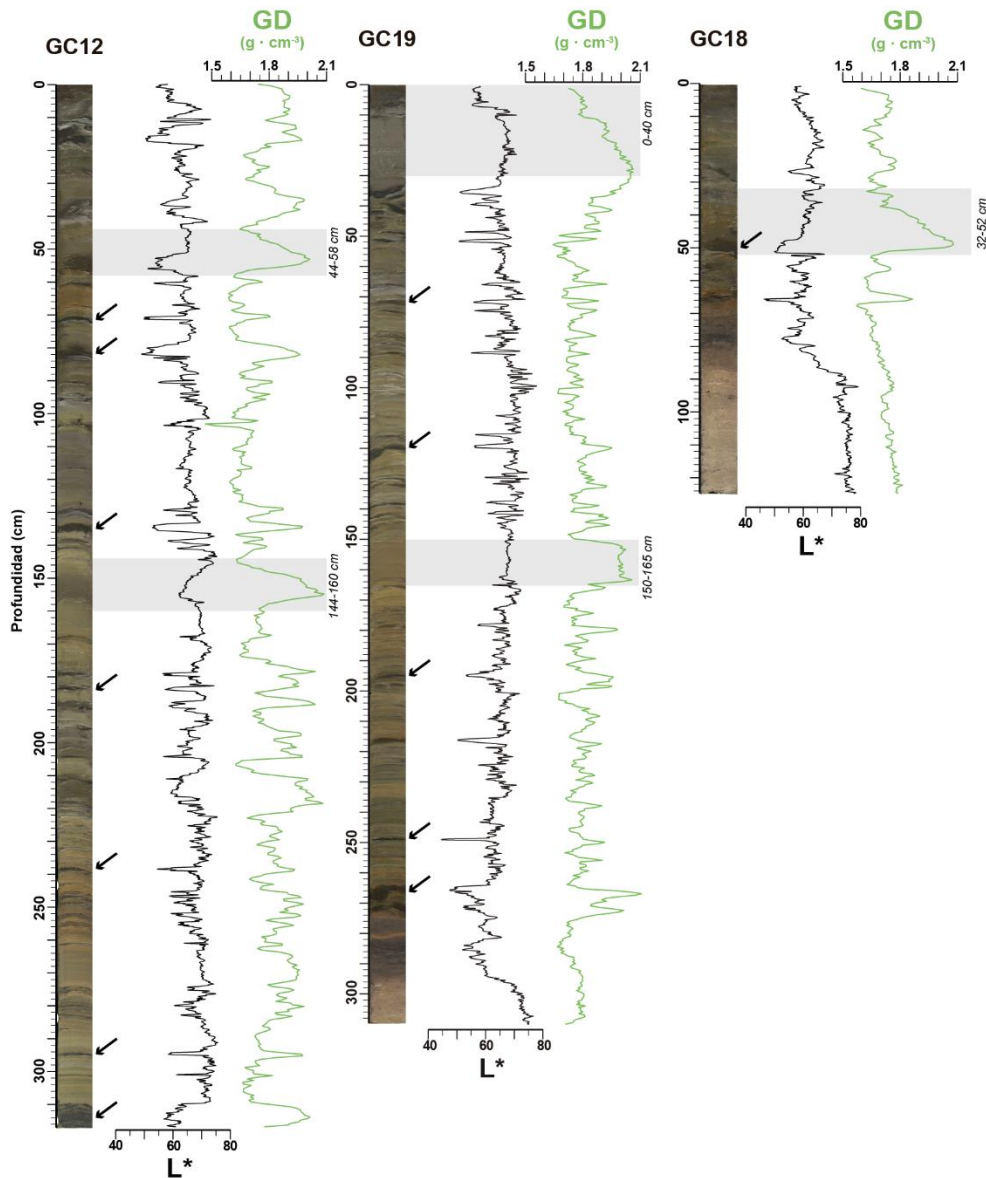


Hacia la base de los materiales investigados (*cf. sección 3.2.1*), la GD presenta valores intermedios, en torno a  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con escasa variabilidad, aunque con una tendencia progresiva decreciente hacia techo (Fig. 3.11, GC19 y GC18). Al llegar al intervalo intensamente laminado, el perfil de la GD cambia drásticamente, pasando a ser aserrado (Fig. 3.11, GC12), cosa que indica una notable variabilidad en cuanto a la densidad. Esta variabilidad se atenúa en los testigos alejados del punto principal de vertido (Fig. 3.11, GC18). Los picos (valores más altos) están asociados a granulometrías más groseras, mientras que los valles (valores más bajos) se asocian a las más finas. En algunos tramos de las gráficas de GD se observan formas en media campana más o menos pronunciadas, indicadoras de aumentos bruscos y persistentes hasta alcanzar un máximo relativo, y de caídas también relativamente rápidas en niveles concretos (Fig. 3.11, ej. GC12, 44-58 cm y 144-160 cm; GC18, 35-52 cm). En los paquetes con carácter masivo y sin laminaciones, la GD alcanza valores elevados, en torno a  $2,1$  o  $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , correspondientes a tramos de las gráficas en forma de meseta (Fig. 3.11, ej. GC19, 150-165 cm). Finalmente, en el intervalo superior, cercano a la interfase sedimento-agua, lo más común es que el carácter aserrado del intervalo laminado que hay debajo tienda a suavizarse marcadamente o a desaparecer. En algunos testigos, en los que el intervalo superior está bien desarrollado (Fig. 3.11, ej. GC19, 0-40 cm), se observan tendencias claras, asociadas a las características de los materiales.

La evolución vertical de la  $L^*$  es similar a la GD, aunque con picos de signo opuesto. Así, en los niveles estratigráficamente más bajos, el perfil de  $L^*$  muestra poca variabilidad, en general, y una tendencia decreciente cuando aparecen en la parte superior los tramos con tonalidades negruzcas descritos en la *sección 3.2.1*. A la altura de los materiales marrones grisáceos oscuros con pasadas anaranjadas y de los materiales laminados, la gráfica de  $L^*$  adquiere un trazado marcadamente aserrado (Fig. 3.11). Los valores más bajos de  $L^*$  se asocian a las pasadas de arenas negras (*cf. sección 3.2.1*). Finalmente, en los niveles más altos de la columna estratigráfica,  $L^*$  vuelve a mostrar menor variabilidad, lo que se traduce en una suavización marcada del carácter aserrado de la gráfica en el intervalo situado debajo.

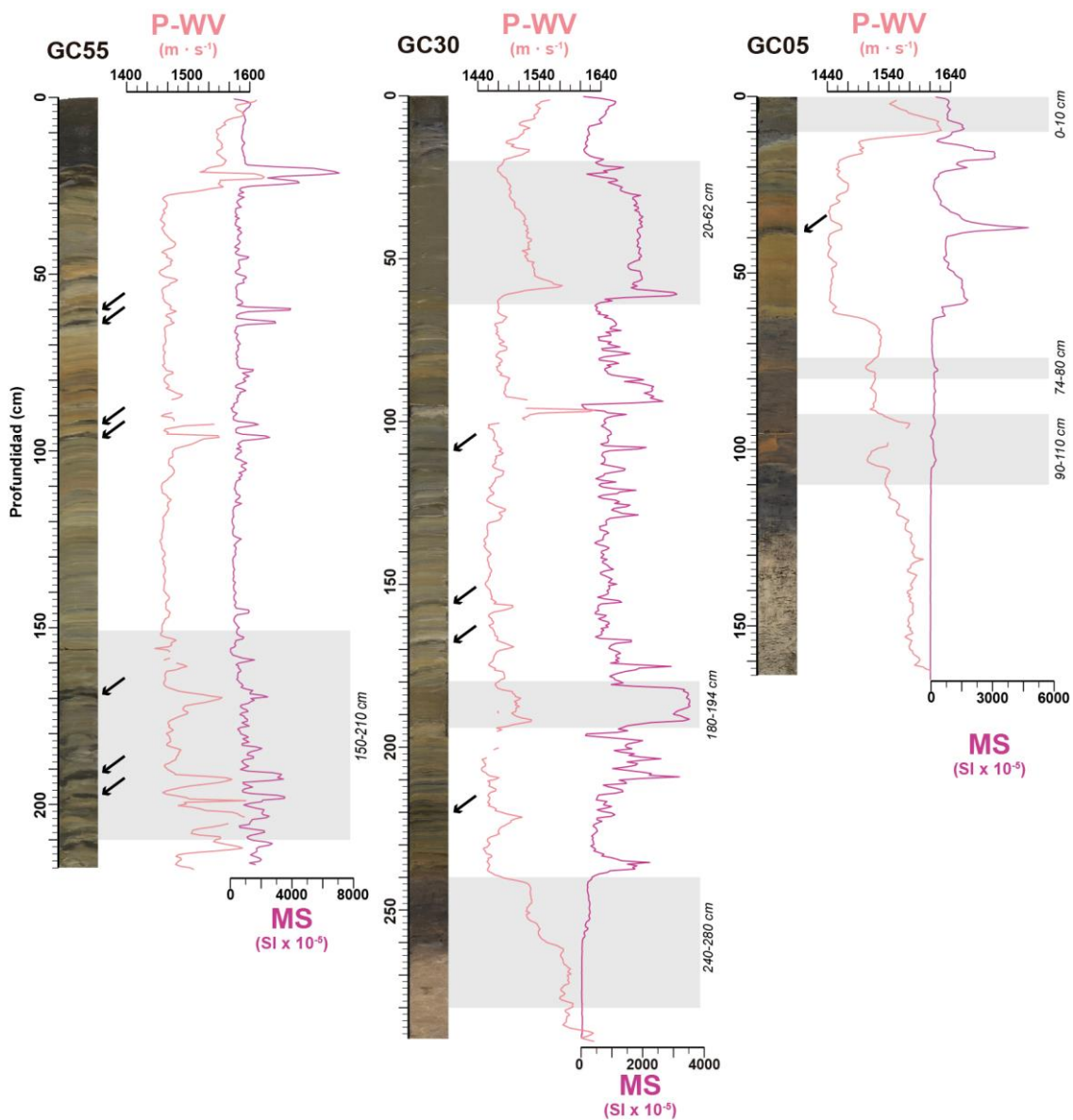
Las gráficas de porosidad (*cf. sección 2.3.1*), calculadas a partir de la GD, tienen un trazado inverso o espejo al de la propia GD (Fig. 3.11). Así, en el intervalo más bajo de la columna estratigráfica, la porosidad muestra escasa variabilidad, con una tendencia a ligera tendencia a aumentar hacia arriba, con valores que oscilan entre el 47% y el 71%, estando el promedio en torno al 50% para los limos y limos arenosos ricos en bioclastos, y en torno al 58% para los materiales marronáceos con pasadas anaranjadas. En el intervalo laminado, el rango de variación de la porosidad es mayor, entre el 23% y el 70%, y el trazado de las gráficas es claramente aserrado.

Finalmente, en la parte superior de la columna estratigráfica, cerca de la interfase sedimento-agua, se aprecia una tendencia más o menos marcada hacia una mayor porosidad hacia techo, siendo el rango de variación del 34% al 69% (Fig. 3.11, GC19 y GC18).



**Figura 3.11.** Datos de GD,  $L^*$  y porosidad para tres testigos, el GC12, el GC19 y el GC18, ordenados por cercanía al punto de vertido, de izquierda a derecha. Los recuadros grises indican tramos mencionados en el texto. Las flechas negras marcan algunas de las capas arenosas mencionadas en el texto principal. Ver situación en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1.  $L^*$ : luminosidad. GD: densidad gamma. P: porosidad.

Respecto a la P-WV, los valores más elevados del registro tienden a ser los del intervalo estratigráfico inferior, alcanzándose  $1660 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , si bien la tendencia hacia arriba es decreciente (Fig. 3.12, ej. GC30, 240-280 cm). El paso hacia los materiales marronáceos situados encima generalmente es gradual (Fig. 3.12, ej. GC05, 90-110 cm), aunque puntualmente se ha observado algún descenso brusco (Anexo 5, GC09). En el intervalo laminado las curvas de P-WV son más o menos marcadamente aserradas, con picos de distinta intensidad, más destacados en las capas arenosas. Las curvas de P-WV también presentan tramos en forma de media campana, con el limbo ascendente más brusco y el descendente más gradual en algunos casos (Fig. 3.12, ej. GC30, 20-62 cm). En los materiales próximos a la interfase sedimento-agua, se observan tendencias tanto crecientes (Fig. 3.12, GC55 y GC30) como decrecientes (Anexo 5, GC44).



**Figura 3.12.** Datos de MS y P-WV para tres testigos, el GC55, el GC30 y el GC05, ordenados por cercanía al punto de vertido, de izquierda a derecha. Los recuadros grises indican tramos mencionados en el texto. Las flechas negras marcan algunas de las capas arenosas mencionadas en el texto principal. Ver situación en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1. MS: susceptibilidad magnética. P-WV: velocidad de las ondas P.

Finalmente, la MS tiene una evolución a lo largo de la columna estratigráfica que tiene un comportamiento algo diferente respecto a la GD y P-WV. En los niveles estratigráficamente más bajos, la morfología de la gráfica de la MS es prácticamente rectilínea, con ligeras variaciones (Fig. 3.12, GC05), con los valores más bajos medidos en torno a 0-150 SIx10<sup>-5</sup>. A medida que se asciende en la columna estratigráfica, el perfil continúa siendo relativamente lineal y uniforme, a excepción de algunos picos, relacionados con las pasadas anaranjadas ya mencionadas, donde se miden señales elevadas en torno a 2.000-3.000 SIx10<sup>-5</sup> (Fig. 3.12, ej. GC05, 74-80 cm). En el testigo GC60 (Anexo 5) incluso se ha identificado un pico con una señal de 6.000 SIx10<sup>-5</sup>. En el intervalo laminado la señal de MS es evidentemente más alta, y presenta su perfil más

aserrado, sobre todo en los testigos donde la alternancia entre arcillas, limos y arenas es constante (Fig. 12, ej. GC55, 150-210 cm). Los picos están relacionados con las pasadas de arenas negras, con valores de hasta  $9.300 \text{ Slx}10^{-5}$  (Fig. 3.12, GC55; Anexo 5, GC44). En los tramos de limos masivos y homogéneos, la evolución de la MS sigue un patrón similar al de la GD, alcanzando valores de  $3.000\text{-}4.000 \text{ Slx}10^{-5}$  (Fig. 3.12, GC30, 180-194 cm), con segmentos de las curvas en forma de meseta. Hacia la interfase sedimento-agua, en el intervalo estratigráficamente más alto, se observa por lo general una clara tendencia decreciente de la MS, aunque con valores que pueden ser aún altos entre  $4\text{-}3.300 \text{ Slx}10^{-5}$  (Fig. 3.12, GC05, ej. 0-10 cm).

### **3.4.2. Composición y concentración elemental**

Con el *XRF Core Scanner* de *Avaatech* se obtuvieron datos de 27 elementos químicos, excluyendo el rodio (Rh), puesto que la fuente de rayos X es precisamente de Rh (*cf. sección 2.3.2*). Los resultados de las mediciones para unos pocos elementos, como el argón (Ar) o el vanadio (V), contenían un exceso de ruido y/o datos erróneos, por lo que fueron descartados. Del resto de elementos, se seleccionó un subconjunto por su relevancia en los materiales objeto de estudio, según se describe a continuación. Así, nos centramos en los resultados obtenidos para los siguientes elementos: Ca, Zr, Cu, Pb, Zn, Fe, As, y S. Cabe indicar que, en el espectro del Cu, aunque se observan tendencias, estas tienen un aspecto más ruidoso que el resto de elementos seleccionados. Los resultados presentados en este apartado reflejan el análisis de todos los testigos analizados para esta tesis doctoral (Anexo 5). Sin embargo, y a modo de síntesis, se muestran solo algunos de ellos en las figuras mostradas a continuación.

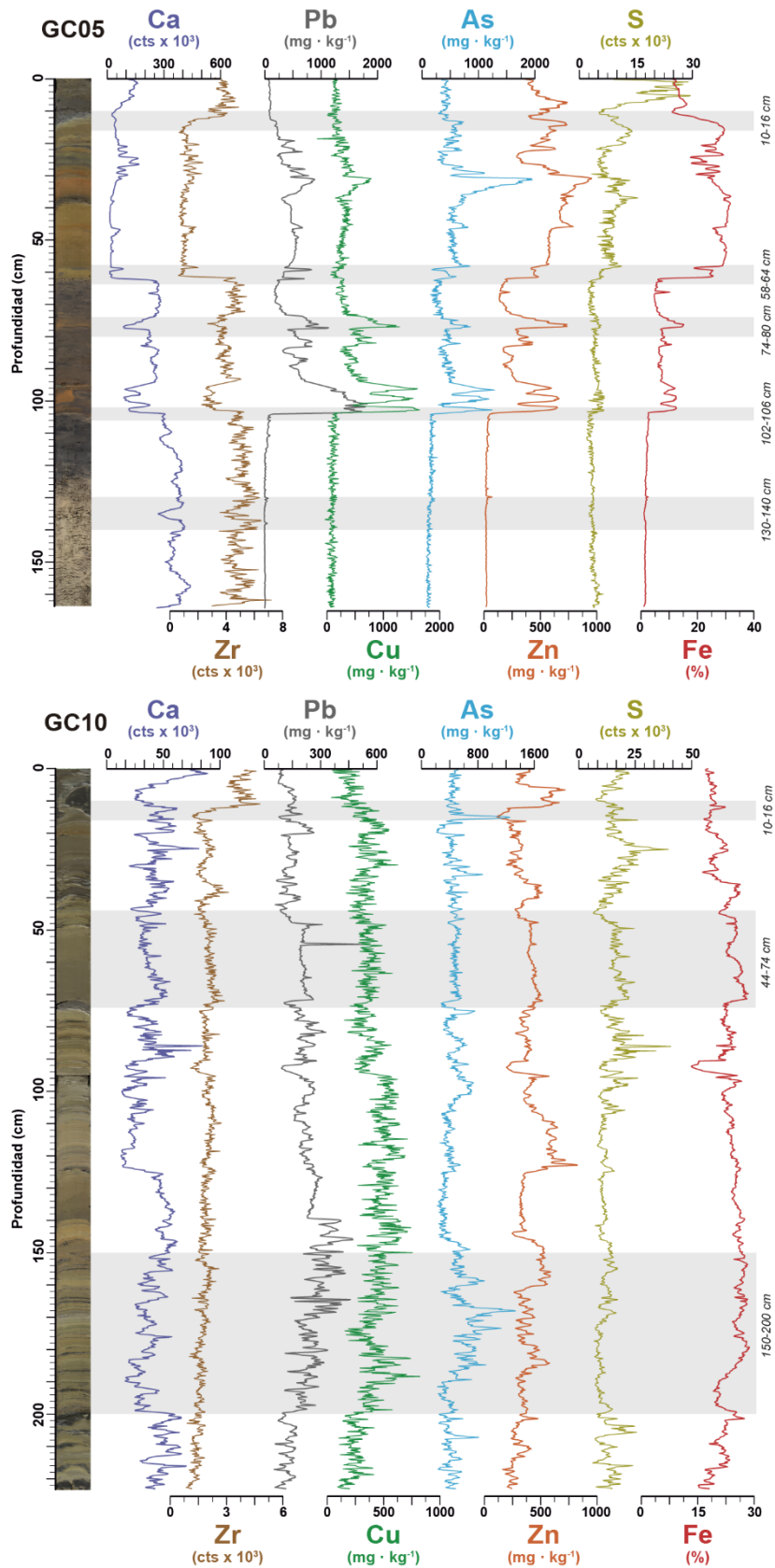
Así, en el intervalo inferior de la columna estratigráfica (*cf. sección 3.2.1*), los elementos más característicos son Ca ( $92\text{-}502 \text{ ctsx}10^3$ ) y el Zr ( $2\text{-}12 \text{ ctsx}10^3$ ) (Fig. 3.13, GC05), tanto por su comportamiento en sentido ascendente como por su contenido, que ocasionalmente muestra alguna subida y bajada pronunciada (Fig. 3.13, ej. GC05, 130-140 cm). El Ca tiene una tendencia decreciente hacia arriba (Fig. 3.13, GC05; Anexo 5, GC07, GC09), y el resto de elementos muestran valores con escasa variabilidad. Así, para el conjunto de testigos analizados, los rangos de variación son: Cu,  $0,07\text{-}0,4 \text{ ctsx}10^3$ ; Pb,  $0,02\text{-}27 \text{ ctsx}10^3$ ; Zn,  $0,2\text{-}22 \text{ ctsx}10^3$ ; Fe,  $11\text{-}394 \text{ ctsx}10^3$ ; As,  $0\text{-}14 \text{ ctsx}10^3$ ; y S,  $2\text{-}11 \text{ ctsx}10^3$ . En la parte superior de los materiales basales, en el nivel negruzco (Fig. 3.4), se produce un ligero aumento en el rango de valores del Cu, Pb, Zn, Fe, As y S, hacia valores más altos (Anexo 5, GC17, GC19)

Por encima del intervalo más bajo, en los materiales marronáceos con motas negras y pasadas anaranjadas, se produce un cambio notable en cuanto a composición elemental de los materiales. El Ca ( $20\text{-}393 \text{ ctsx}10^3$ ) sigue mostrando una tendencia decreciente, mientras que el descenso en el caso del Zr ( $0,1\text{-}11 \text{ ctsx}10^3$ ) es muy notable (Fig. 3.12, GC05, 102-106 cm). Con todo, los valores de Zn ( $0,6\text{-}419 \text{ ctsx}10^3$ ), Fe ( $30\text{-}542 \text{ ctsx}10^3$ ), As ( $0,1\text{-}306 \text{ ctsx}10^3$ ), S ( $2\text{-}28 \text{ ctsx}10^3$ ), y especialmente en Cu ( $0,1\text{-}1,3$

ctsx10<sup>3</sup>) y Pb (1-141 ctsx10<sup>3</sup>) aumentan muy bruscamente (Fig. 3.12, GC05, 102-106 cm). Destacan los picos composicionales relacionados, sobre todo, con la presencia de las capas anaranjadas antes mencionadas (Fig. 3.12, GC05, 74-80 cm; Anexo 5, GC17, GC45, GC52).

Seguidamente, en los materiales intensamente laminados (Fig. 3.12, GC10), que hay por encima, los valores del Ca (9-238 ctsx10<sup>3</sup>) y del Zr (0,3-6 ctsx10<sup>3</sup>), en general siguen disminuyendo, siendo más brusco el descenso en el caso del Zr (Fig. 3.12, ej. GC05, 58-64 cm). En cuanto al resto de elementos, la composición elemental se mantiene en valores semejantes a la de los materiales marronáceos siendo el Zn (3-43 ctsx10<sup>3</sup>), el Fe (119-616 ctsx10<sup>3</sup>) y el As (0,04-38 ctsx10<sup>3</sup>), los que presentan un mayor aumento. Los perfiles muestran subidas y bajadas continuas (Fig. 3.12, ej. GC10, 150-200 cm), más o menos pronunciadas según el elemento y el tramo concretos. Sin embargo, no se aprecia una relación clara entre las oscilaciones de los elementos considerados y cambios en la granulometría o coloración, a excepción de que en los tramos limosos y masivos, la variabilidad es menor (Fig. 3.12, GC10, 44-74 cm).

En los materiales de la parte más alta de la columna estratigráfica, cercanos ya a la interfase sedimento-agua, la intensidad de las señales del Ca (17-220 ctsx10<sup>3</sup>) y Zr (1-7 ctsx10<sup>3</sup>) aumentan, de manera continuada para el Ca y repentinamente para el Zr (Fig. 3.13, ej. GC05 y GC10, 10-16 cm; Anexo 5, GC09, GC12, GC22). Por su parte, el resto de elementos muestran comportamientos y valores dispares (Cu, 0,07-0,4 ctsx10<sup>3</sup>; Pb, 0,02-27 ctsx10<sup>3</sup>); Zn, 0,2-22 ctsx10<sup>3</sup>; Fe, 11-394 ctsx10<sup>3</sup>; y As, 0-14 ctsx10<sup>3</sup>) y a excepción del S (4-91 ctsx10<sup>3</sup>), que aparentemente aumenta hacia techo en algunos testigos (Fig. 3.13, ej. GC05; Anexo 5, GC16, GC22, GC46, GC60).



**Figura 3.12.** Composición elemental en cuentas (Ca, S y Zr) y concentración elemental (As, Cu, Fe, Pb y Zn) en dos testigos representativos de la sucesión estratigráfica submarina de la bahía de Portmán. Los recuadros grises indican tramos mencionados en el texto. Ver situación en la Figura 2.4 y metadatos en la Tabla 2.1.

Con el fin de obtener concentraciones elementales en valor absoluto (cf. sección 2.3.7), los valores obtenidos con el XRF core scanner se calibraron según Cerdà-Domènech et al., (2020). De este modo, los valores de lectura en cuentas (cts $\times 10^3$ ) fueron transformados a mg $\cdot$ kg $^{-1}$  o %. Dado que las muestras escogidas para la calibración fueron mayoritariamente del intervalo laminado, la misma resultó poco satisfactoria para el Zr, el Ca y el S. Por tanto, y finalmente, la calibración se efectuó exclusivamente para el Cu, Pb, Zn, Fe y As, obteniéndose los siguientes coeficientes de determinación (Tabla 3.3).

Elemento	Pendiente (m)	Error de la pendiente	Intersección (b)	Error de la intersección	R <sup>2</sup>	Límite de cuantificación
<b>As</b>	14,428	10,571	-1329,9	579,83	0,88298	70
<b>Cu</b>	26,437	0,49339	91,038	45,452	0,83461	--
<b>Fe</b>	20021	404,12	-4286,7	8574,7	0,88084	2
<b>Pb</b>	40,549	0,07822	978,91	196,62	0,93295	40
<b>Zn</b>	45,128	0,080302	-137,42	354,2	0,71791	90

**Tabla 3.3.** Coeficientes de determinación (R<sup>2</sup>), para una recta y=mx+b obtenidos por Cerdà-Domènech et al. (2020). Se muestran también los valores de la pendiente (m) con su error asociado, y la intersección de la recta (b) con su error asociado, así como el límite de cuantificación para cada elemento.

Los materiales arenosos de color marrón amarillento de la parte más baja de la columna estratigráfica, presentan las concentraciones más bajas de todos los elementos calibrados, siendo el promedio 164 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Cu, 114 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Pb, 180 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Zn, 2% para el Fe y 138 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el As. Las concentraciones aumentan progresivamente hacia la parte superior del intervalo, donde gradan hacia los materiales limosos negruzcos ya citados, en los que se obtienen concentraciones de hasta 634 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Cu, 645 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Pb, 501 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Zn, 20% para el Fe, y 1.089 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el As.

En los materiales marronáceos con pasadas anaranjadas y manchas negras que hay por encima, las concentraciones de los elementos considerados experimentan una subida notable, especialmente llamativa en el caso del Pb (58-3.445 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ) y el Cu (95-2448 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ). El resto de elementos calibrados también presentan concentraciones más altas que las observadas en el intervalo basal (Zn 90-932 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ; Fe 2-29 %; y As 70-1.089 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ).

En los siguientes materiales que hay por encima, las concentraciones del grupo de elementos en cuestión siguen siendo elevadas, destacando la concentración del Zn (90-1.007 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ), Fe (7-32 %), y As(95-2.755 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ), mientras que las concentraciones de Cu y Pb (22-1.688 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  y 40-1.433 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  respectivamente) descienden ligeramente, en líneas generales. En los testigos más alejados del punto principal de vertido, las concentraciones disminuyen en general para todos los elementos (42-709 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Cu; 80-647 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Pb; 98-706 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el Zn; 4-27% para el Fe, y 92-874 mg $\cdot$ kg $^{-1}$  para el As). Finalmente, en la parte más alta de la columna estratigráfica, cerca de la interfase sedimento-agua,

las concentraciones de todos los elementos caen, en general ( $34\text{-}529\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para el Cu;  $68\text{-}323\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para el Pb;  $171\text{-}990\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para el Zn;  $9\text{-}24\%$  para el Fe, y  $164\text{-}1.051\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para el As).

### **3.4.3. Concentración de carbono y carbonatos**

Se seleccionaron un total de 17 testigos en los cuales se submuestrearon 107 muestras representativas tanto de los diferentes materiales e intervalos identificados (*cf. sección 2.3.8*) como de estructuras o elementos particulares (manchas negras, pasadas anaranjadas, cambios de color, etc.).

En los materiales del intervalo más próximo a la base (20 muestras), la concentración de CO se sitúa entre el 0,64 y el 2,07%, y la de CI entre el 4,65 y el 8,78%. La cantidad de  $\text{CaCO}_3$  en este intervalo está entre el 32,2 y el 60,7%. En los materiales marrónceos con pasadas anaranjadas (20 muestras) situados por encima, tanto la concentración de CO (0,51-1,83%) como la de CI (1,22-7,78%) son ligeramente inferiores a las del intervalo basal, lo que se refleja en una menor presencia de  $\text{CaCO}_3$  (7,3-46,7%). En el intervalo intensamente laminado la concentración de CO sigue descendiendo ligeramente (0,13-1,28%), pero tanto la de CI como la de  $\text{CaCO}_3$  disminuyen acentuadamente (1,15-3,97% y 2,4- 8,3%, respectivamente). Finalmente, en los materiales de la parte más alta de la columna estratigráfica, la concentración de CO está en 0,25-0,87%, la de CI entre 0,51-2,47%, y la de  $\text{CaCO}_3$  en 1,9-9,3%.

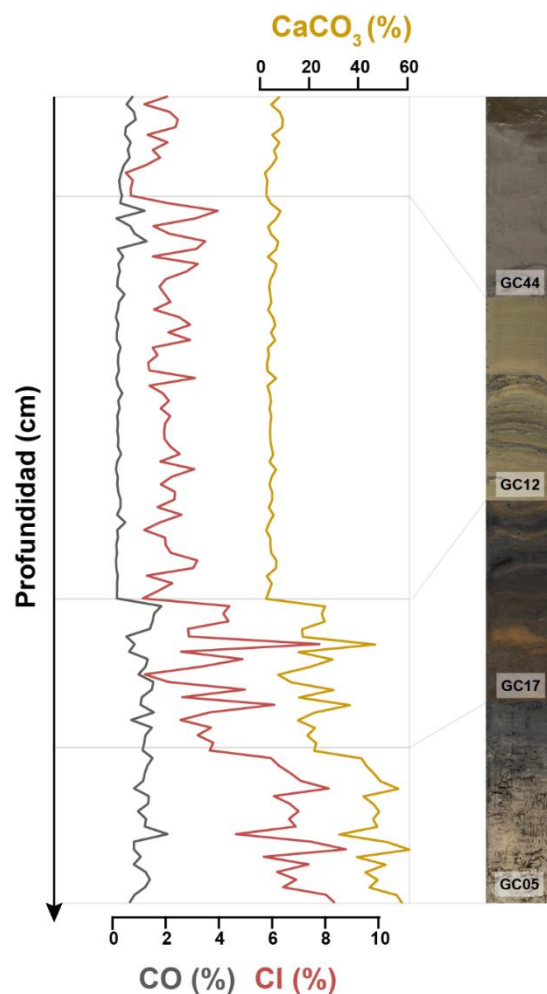
Al ordenar las muestras seleccionadas por profundidades dentro de los testigos, se puede observar con nitidez que los valores más elevados de CO, CI y  $\text{CaCO}_3$  se encuentran hacia la base de la secuencia estratigráfica submarina, mientras que al ascender en la misma las cantidades disminuyen claramente (Fig. 3.14). La disminución en la parte inferior de la columna estratigráfica es brusca, pero luego es progresiva y con recurrencias hasta aproximarse a la interfase sedimento-agua.

### **3.4.4. Análisis estadístico de los contenidos en metales, CO y CI**

Conocer las interrelaciones entre los metales (Ca, Zr, Cu, Pb, Zn, Fe), los metaloides (As) y los no metales (S) investigados permite elucidar el origen de los mismos. Su contenido y distribución dentro de los depósitos submarinos pueden estar relacionados con las características de las menas explotadas, la operativa de extracción, el tratamiento para obtener los metales de interés, las condiciones de vertido al mar y, finalmente, los procesos post-deposicionales.

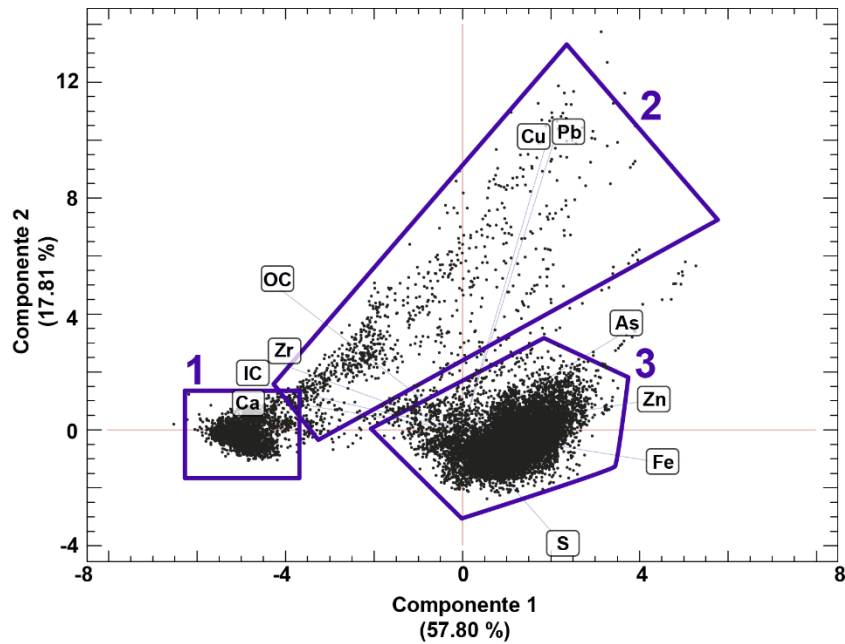
El diagrama de dispersión obtenido para los dos primeros componentes, PC1 y PC2, del PCA (*cf. sección 2.3.10*) explica el 75,61% de la varianza total de los contenidos y concentraciones elementales, de CO y de CI (Fig. 3.15 y Tabla 3.4). El PC1 (57,80% de la varianza, eje horizontal) muestra que todos los elementos a excepción del Ca, el Zr, el CO y el CI están agrupados en el sector negativo del diagrama. Esto indica





**Figura 3.14.** Evolución en profundidad del volumen (%) de carbono orgánico (CO) e inorgánico (CI), además de su contenido en  $\text{CaCO}_3$ , calculado según se indica en la sección 2.3.8. Se recuadran los valores obtenidos por cada material descrito en la secuencia estratigráfica (cf. sección 3.2.1).

una estrecha correlacionados entre ellos, de carácter positivo según la correlación de Pearson. Por otro lado, el As, el Cu, el Fe, el Pb, el S y el Zn se hallan en el lado positivo del diagrama, siendo las correlaciones entre el Fe y el Zn ( $r = 0,80$ ), y el Cu y el Pb ( $r = 0,75$ ) las más estrechas. La única correlación negativa entre elementos, además de la existente entre los situado del lado positivo y del lado negativo del diagrama, es la del Pb y el S ( $r = -0,045$ ), aunque la magnitud es realmente muy pequeña. El segundo componente (17,81% de la varianza, eje vertical) localiza todos los elementos en el lado positivo de la gráfica, a excepción del S y el Fe.



**Figura 3.15.** Análisis de componentes principales para los datos de XRF de As, Ca, Cu, Fe, Pb, S, Zn y Zr, y para los contenidos de CO y Cl. Los coeficientes para los dos componentes están representados en la Tabla 3.4.

La distribución de puntos del PCA separa tres regiones (Fig. 3.15). La primera región, en el lado negativo del PC1, consisten en un grupo muy compacto de puntos ligados muy estrechamente al Ca y el IC y, en menor medida, al Zr. La segunda región, la más extensa de las tres, evoluciona desde la primera región en diagonal hacia valores más positivos del PC1 y el PC2, con una pendiente de 45°, aproximadamente. Hay una mayor agrupación de puntos cerca de la primera región, mientras que el resto se va dispersando a medida que se alejan de esta zona, relacionándose con el Cu y el Pb. Por último, la tercera región es la que acumula un mayor número de puntos, distribuidos de forma muy compacta, sobre todo en el lado positivo del PC1, vislumbrándose una ligera dispersión hacia el lado negativo del PC1.

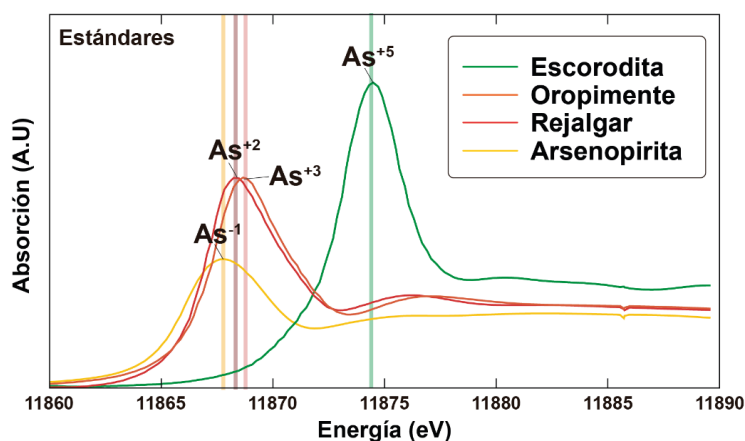
	PCA		Correlación de Pearson									
	PC1	PC2	As	Ca	Cu	Fe	Pb	S	Zn	Zr	OC	IC
As	0.311	0.210	1									
Ca	-0.389	0.068	-0.610	1								
Cu	0.160	0.607	0.446	-0.272	1							
Fe	0.383	-0.070	<b>0.602</b>	-0.881	0.224	1						
Pb	0.176	0.620	0.470	-0.294	<b>0.747</b>	0.330	1					
S	0.198	-0.253	0.350	-0.317	0.044	0.310	-0.045	1				
Zn	0.366	0.065	<b>0.679</b>	-0.809	0.347	<b>0.801</b>	0.417	0.358	1			
Zr	-0.340	0.138	-0.501	<b>0.769</b>	-0.145	-0.828	-0.242	-0.324	-0.602	1		
OC	-0.347	0.310	-0.473	<b>0.799</b>	-0.051	-0.786	-0.009	-0.511	-0.645	<b>0.760</b>	1	
IC	-0.374	0.096	-0.565	<b>0.891</b>	-0.255	-0.801	-0.281	-0.482	-0.777	<b>0.642</b>	<b>0.789</b>	1

**Tabla 3.4.** Valores de los coeficientes obtenidos para los dos componentes principales obtenidos mediante análisis PCA (Fig. 3.14) y la matriz de correlación de Pearson (valor r) para el As, el Ca, el Cu, el Fe, el Pb, el S, el Zn, el Zr, el CO y el Cl. Todos los pares de elementos presentan p-valor < 0,05, con un nivel de confianza del 95%. Las correlaciones con un valor r > 5 están señalados en negrita.

### 3.4.5. Estados de oxidación del As y del S

El análisis de la especiación del As y del S se ha realizado en el testigo de gravedad más largo de los disponibles, el GC21, y en su testigo múltiple asociado, el MC04, para así conocer la especiación de ambos elementos a lo largo de más de 4 m de espesor.

Los límites de absorción obtenidos para el arsénico, en adelante datos de borde K en As, para las muestras estándar indican varios picos característicos (Fig. 3.16, y Tabla 3.5). A medida que aumenta el número de oxidación, el límite de absorción se va desplazando progresivamente hacia la derecha. Además, se produce tanto una disminución de la anchura del pico, como un aumento de su altura. Respecto al azufre, la ausencia de estándar apropiados hace más compleja la identificación de los picos, como se verá más adelante.



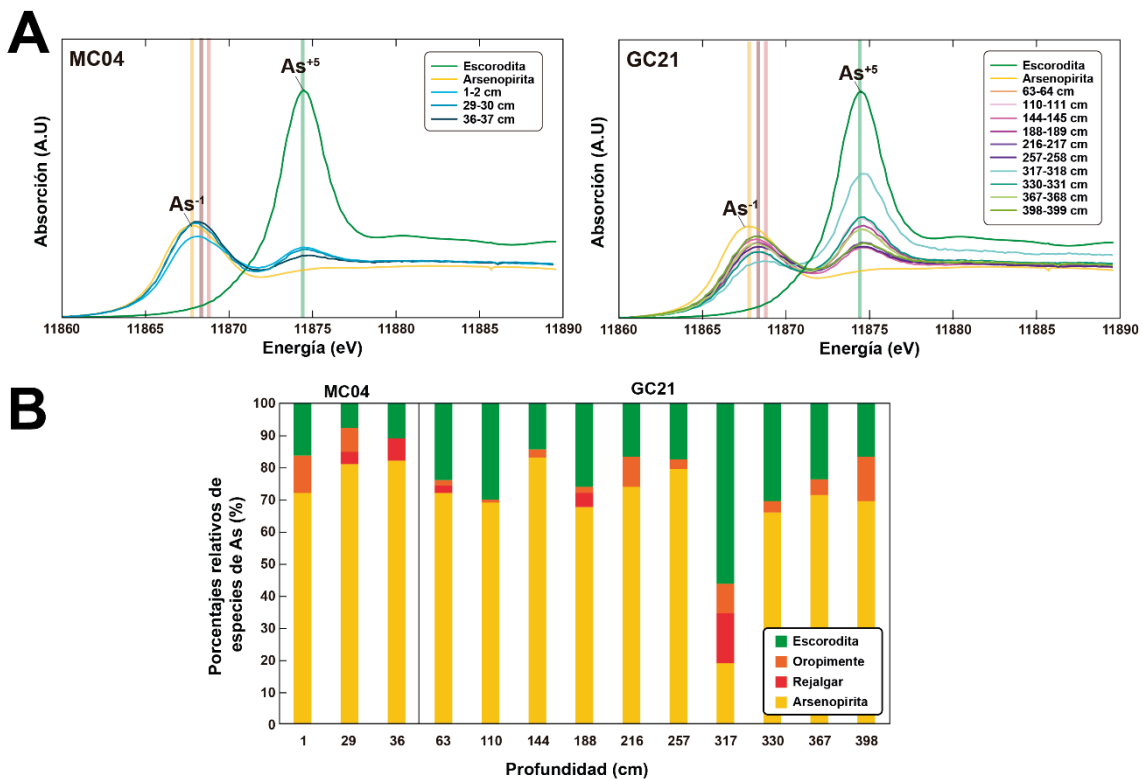
**Figura 3.16.** Espectros XANES de borde K para los estándares del arsénico. Se destacan los picos de máxima absorción, de izquierda a derecha, de la arsenopirita ( $As^{-1}$ , 11.868 eV), rejalgar ( $As^{+2}$ , 11.868,6 eV), oropimente ( $As^{+3}$ , 11.868,9 eV), y escorodita ( $As^{+5}$ , 11.874,8 eV).

Los resultados obtenidos en el arsénico para los dos testigos analizados, M04 y GC21 (Fig. 3.16), han permitido determinar dos picos característicos de absorción. El primero, de menor energía, se localiza entre 11.868-11.869,9 eV, y el segundo, de mayor energía, está localizado a 11.874,8 eV. Esto es indicativo de la existencia de, al menos, dos estados de oxidación en las muestras analizadas.

Elemento	Mineral	Fórmula	Estado de oxidación	Pico máximo de absorción (eV)
<b>Arsénico</b>	Arsenopirita	$FeAsS$	-1	11.868
	Rejalgar	$As_2O_2$	+2	11.868,6
	Oropimente	$As_2O_3$	+3	11.868,9
	Escorodita	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	+5	11.874,8
<b>Azufre</b>	Arsenopirita (sulfuro)	$FeAsS$	-2	2.470
	Yeso (sulfatos)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+6	2.483,12

**Tabla 3.5.** Estándar de arsénico y azufre seleccionados para calibrar los espectros XANES y determinar su especiación. Además, se indica el estado de oxidación con el que se relaciona, y sus picos de intensidad de absorción máximos

En las tres muestras analizadas del testigo MC04 (Fig. 3.17A), los espectros de menor energía muestran un ensanchamiento y están ligeramente desplazados hacia la derecha de la arsenopirita. Además, el pico de absorción observado se desplaza desde 11.866,6 hasta alcanzar valores por encima de 11.866,8, lo que se atribuye a la presencia simultánea de  $As^{-1}$  y cantidades crecientes de  $As^{+2}$  y  $As^{+3}$ . El análisis LCF (cf. sección 2.3.9) demuestra la presencia de arsenopirita, así como de cantidades menores de rejalgar y oropimente (Fig. 3.17B). Por otro lado, en el pico de mayor energía localizado a 11.874,8 eV, se observa un aumento de la intensidad de las muestras, de base hacia techo de la secuencia estratigráfica. En consecuencia, la LCF obtenida presenta un incremento de la escorodita, de base a techo, asociada a una disminución de la arsenopirita (Fig. 3.17B). Así pues, los datos de borde K del As indican la presencia simultánea de arsenopirita, escorodita, oropimente y rejalgar en el testigo MC04. Además, el análisis LCF muestra variaciones en las proporciones relativas de dichos minerales, asociadas a una disminución de  $As^{-1}$  y  $As^{+2}$ , y a un incremento de  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$ .



**Figura 3.17. (A)** Espectros XANES de borde K del arsénico para las muestras analizadas de los dos testigos seleccionados. A la izquierda, datos para las muestras del MC04 y, a la derecha, del GC21. **(B)** Gráfico de barras mostrando los porcentajes relativos de especies de arsénico en los materiales.

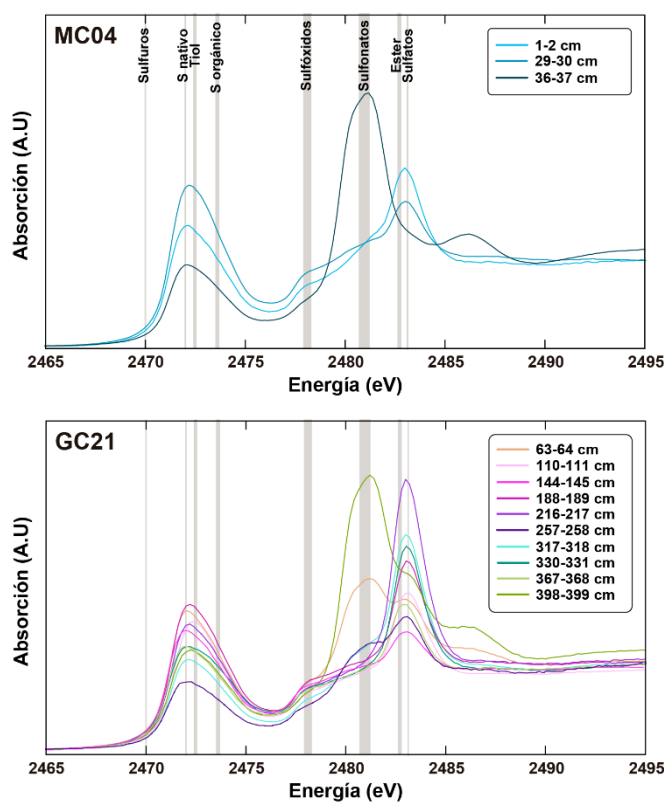
Los análisis de XANES de borde K en el As para el testigo G21 (10 muestras) (Fig. 3.17A), también muestran un ensanchamiento y un desplazamiento del pico de baja energía por encima de 11.869 eV, además del desplazamiento del borde K de absorción de 11.866,6 eV hasta más de 11.866,9 eV, lo que se atribuye a la presencia simultánea de  $As^{-1}$  y de cantidades variables de  $As^{+2}$  y  $As^{+3}$ . Por otro lado, destacan

de nuevo las variaciones de intensidad en el pico de alta energía, debidas a cambios significativos en el contenido de  $As^{+5}$ , observándose el pico de mayor intensidad en torno a 317-318 cm de profundidad en el testigo.

La presencia de arsenopirita y escorodita es continua a lo largo del testigo, pero la de rejalgar y oropimente no lo es (Fig. 3.17B). Los datos de LCF muestran un incremento de la escorodita y el rejalgar a expensas de la arsenopirita. Sin embargo, el oropimente no muestra el mismo patrón, ya que aumenta hacia la base de la secuencia estratigráfica.

En relación con el azufre, se han podido determinar tres picos de absorción característicos. El primero, – menor energía – se localiza a 2.472 eV; el segundo, – intermedio –, a 2.451,2 eV; y tercero, – de mayor energía – a 2.483 eV. Cotejando las posiciones de estos picos con lo publicado en la literatura al uso (Vairavamurthy et al., 1994; Xia et al., 1998; Solomon et al., 2011), resulta lo siguiente (Fig. 3.18, y Tabla 3.6).

- La absorción entre 2.470-2.473,65 eV corresponde a compuestos orgánicos e inorgánicos de S reducidos.
- La absorción entre 2.480,4-2.481,5 eV corresponde a compuestos orgánicos menos reducidos.
- La absorción entre 2.481,5-2.483,12 eV está relacionada con óxidos de S oxidados.



**Figura 3.18.** Espectros XANES de borde K del S en los dos testigos analizados. A la izquierda, resultados de las muestras del testigo MC04 y, a la derecha, del testigo GC21. Se resaltan en gris los picos de máxima absorción para diferentes compuestos del S (Tabla 3.6).

Por lo tanto, lo anterior indica que el primer pico está relacionado con la presencia de S nativo y tioles; el segundo pico con compuestos orgánicos menos reducidos como (sulfonatos,  $S^{+5}$ ); y el tercer pico con la forma inorgánica más oxidada, los sulfatos ( $S^{+6}$ ). Además, se puede observar una pequeña hombrera entre 2.477,7-2.478,5 eV, que revela la presencia de sulfóxidos.

En ambos testigos, el primer pico de absorción se localiza a bajas energías, justamente a la derecha del S nativo, desplazado ligeramente hacia los tioles, y con un ensanchamiento visible hacia los sulfóxidos. El segundo pico de absorción, ubicado en energías más altas, corresponde al sulfato, si bien hay varias muestras (MC04, 36-37 cm; GC21, 63-64 cm y 367-368 cm) que presentan este pico a menores energías, en la banda de los sulfonatos. Por otro lado, las muestras del testigo GC21 muestran su primer pico de absorción en la misma posición que las del testigo MC01.

Elemento	Mineral	Estado de oxidación	Pico de absorción (eV)
<b>Azufre</b>	Sulfuro	-2	2.470
	Azufre nativo	0	2.472
	Tioles		2.472,32-2.472,65
	Sulfuros orgánicos		2.473,4-2.473,8
	Sulfóxidos	+4	2.477,7-2.478,5
	Sulfonatos	+5	2.480,4-2.481,5
	Ester	+6	2.482,5-2.482,9
	Yeso (sulfatos)	+6	2.483,12

**Tabla 3.6.** Picos de máxima absorción identificados para el azufre.

En resumen, los espectros de borde K en el S indican características similares en ambos testigos, a pesar de las notables variaciones observadas en la intensidad de los picos de absorción, especialmente en el caso de los sulfonatos y los sulfatos. No obstante, los resultados del ajuste son precisos para los sulfonatos gracias a la clara separación entre los picos de absorción del  $S^{+5}$  y el  $S^{+6}$ . Además, los compuestos pertenecientes a ambos grupos parecen correlacionarse negativamente. Así se observa en la prominente banda de absorción de los sulfonatos en las tres muestras del testigo MC04 (Fig. 3.18), con la ausencia de banda de absorción para los sulfatos.



# CAPÍTULO 4 DISCUSIÓN

## **Caracterización del depósito submarino de relaves de la bahía de Portmán**

Facies sedimentarias

Elementos químicos y sus asociaciones: valor como indicadores

Facies, unidades estratigráficas y su significado

## **La especiación del As y del S en el depósito submarino de relaves**

Transformación de la arsenopirita y minerales asociados

Biogeoquímica del As y del S

## **Desarrollo del depósito submarino y consecuencias medioambientales**

Tasa de sedimentación

Impacto físico sobre las comunidades bentónicas

Toxicidad del As

Modelo deposicional integrado





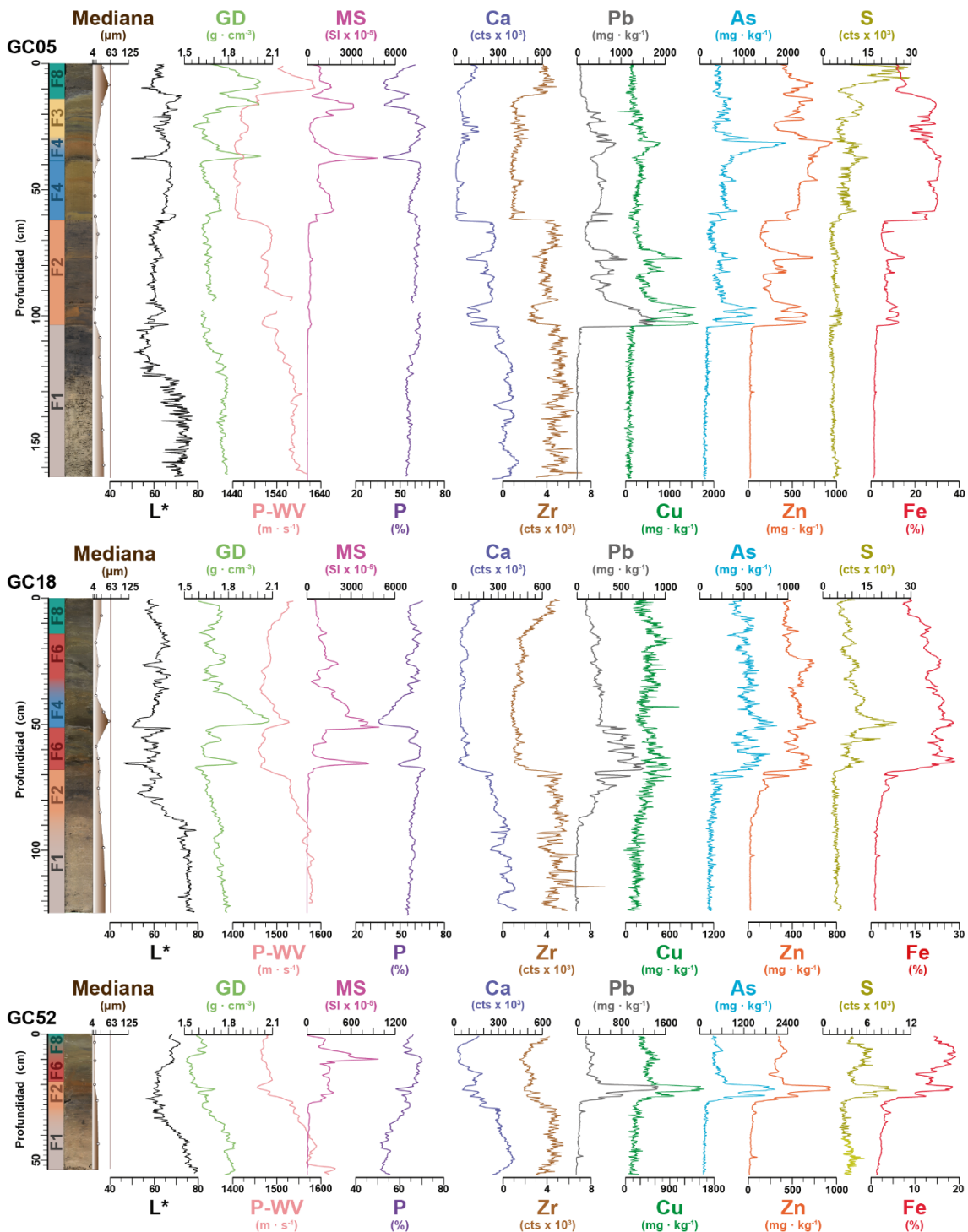
## 4.1. Caracterización del depósito submarino de relaves de la bahía de Portmán

### 4.1.1. Facies sedimentarias

El término “facies” tiene múltiples acepciones en el amplio ámbito de las Ciencias de la Tierra. En el campo más específico de la Estratigrafía, también tiene varios significados. Uno de ellos, lo define como la suma de todas las características primarias litológicas y paleontológicas de una roca sedimentaria, a partir de las cuales se pueden inferir su origen y ambiente de formación. Y otras, como un grupo diferencial de características que difiere de otros grupos dentro de una unidad estratigráfica (AGI, 1975). En sentido meramente descriptivo, sería algo así como el “carácter compuesto de una roca sedimentaria o sedimento (Teichert, 1958). En el caso del depósito de vertidos mineros de la bahía de Portmán, el análisis multiparamétrico exhaustivo de los materiales ha permitido, por primera vez, la caracterización detallada de los mismos, identificándose como resultado 8 facies sedimentarias (Figs. 4.1 a 4.3, y Tabla 4.1), que se describen seguidamente, de base a techo.

La **Facies 1 (F1)** se encuentra estratigráficamente en la base del depósito y se ha hallado en testigos procedentes de estaciones situadas a distancias intermedias y distales, respecto al punto principal de vertido. Corresponden a limos y arenas limosas de color marrón amarillento, ricos en fragmentos de conchas, bioclastos y fibras vegetales descritos en el Capítulo 3. Se ha observado que el tránsito en sentido ascendente hacia tonalidades negruzca (Fig. 3.4) es más pronunciada en los testigos más cercanos al punto de vertido principal (Fig. 4.1, GC05, 104-120 cm; Fig. 4.2, GC19, 286-296 cm), que en los más alejados (Fig. 4.1, GC18, 70-80 cm, y GC52, 25-30 cm). En cuanto a las propiedades físicas, la MS ( $0-150 \text{ Slx}10^{-5}$ ) y la GD ( $1,5-1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) presentan los valores más bajos de todo el conjunto de facies que aquí se discute, y la porosidad presenta un rango de variación entre 47-70%. Respecto a las tendencias, la GD y la P-WV ( $1.470-1.660 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) son similares, decreciendo hacia arriba, mientras que la MS muestra, en general, escasa variabilidad mostrando una gráfica bastante uniforme. La presencia abundante de bioclastos se refleja en el alto contenido en Ca ( $502 \times 10^3 \text{ cts}$ ) en esta facies, y también de Cl (4,65-8,78 %) y  $\text{CaCO}_3$  (32,2-60,7 %). Los contenidos de CO, ilustrados por la presencia de fibras vegetales y otros restos orgánicos, así como por las tonalidades negruzcas observadas, son los más elevados de todo el depósito (0,64-2,07 %). Un elemento particularmente relevante en esta facies es el Zr ( $12 \times 10^3 \text{ cts}$ ), un metal de transición abundante en la corteza terrestre (Harley y Kelly, 2007). El resto de elementos analizados (Cu, Pb, Zn, Fe, As y S; Tabla 4.1), presentan las concentraciones más bajas encontradas en el conjunto de facies (ver más adelante). Sin embargo, en algunos testigos como el GC18 o el GC19 (Figs. 4.1 y 4.2) se puede observar una tenue tendencia creciente hacia arriba para estos elementos, hecho que se traduce en un aumento paralelo de la MS. Los principales minerales de esta facies son la calcita y el

cuarzo, en proporciones similares, seguidos de la dolomita, el aragonito, filossilicatos y, ocasionalmente, algo de pirita.

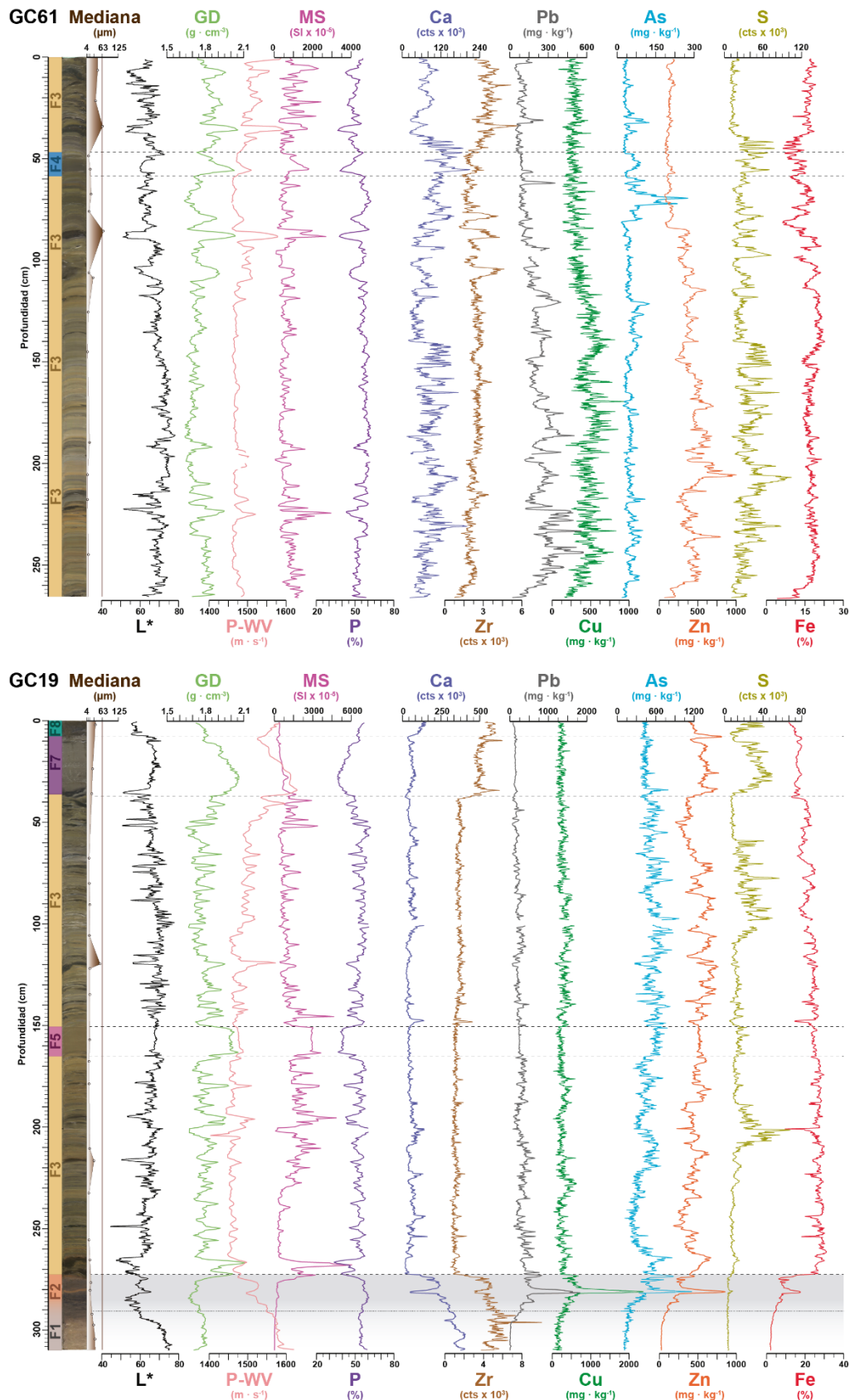


**Figura 4.1.** Logs de facies, fotografías, propiedades físicas: tamaño de grano (mediana), luminosidad ( $L^*$ ), densidad gamma (GD), velocidad de las ondas P (P-WV), susceptibilidad magnética (MS) y porosidad (P), y propiedades químicas: Ca, Zr, Pb, Cu, As, Zn, S y Fe, de los testigos GC05, GC18, y GC52, obtenidos a 42, 43 y 53 m de profundidad de agua, y a 1,4 km al S-SE, 1,6 km al SE y 2,5 km al S, respectivamente, del punto principal de vertido en "Punta de la Galera" (Fig. 2.4 y Tabla 2.1). Las líneas punteadas horizontales marcan límites de facies. Las gradaciones en gris marcan cambios graduales en y entre facies, al menos para algunos parámetros.

La **Facies 2 (F2)** corresponde a los limos marrones-grisáceos oscuros con pasadas anaranjadas y machas negras (Fig. 3.4). Las propiedades físicas de esta facies son ligeramente diferentes de las de la F1, presentando también valores bajos para la GD ( $1,5-1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y un rango de porosidad similar (48-71%). Las gráficas y las tendencias de la GD y de la P-WV ( $1.455-1.620 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) son, asimismo, parecidas a las de la F1. Sin embargo, los valores de MS son más altos que en la F1 (promedio,  $364 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ), pudiendo alcanzar hasta  $6000 \text{ SI} \times 10^{-5}$  (Anexo 5, GC60), con los picos asociados a las capas anaranjadas (Fig. 4.1, GC05, 76-78 cm:  $368 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ). La presencia de bioclastos en esta facies se refleja de nuevo en altos contenidos de Ca ( $20-393 \times 10^3 \text{ cts}$ ), Cl ( $1,22-7,78$ ), y  $\text{CaCO}_3$  (7,3-46,7%), aunque estos son, en conjunto, algo menores a los de F1, hecho atribuible a la menor presencia de los componentes fuente en los materiales. Del mismo modo, el contenido de CO (0,51-1,83 %) también es elevado en relación con el resto de facies (ver más adelante), pero ligeramente menor que en F1. Esta facies, F1, muestra un aumento significativo en todos los metales y metaloides analizados (Tabla 4.1), especialmente en el caso del Cu ( $95-2.448 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y del Pb ( $58-3.455 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), y con la excepción del S ( $2-28 \times 10^3 \text{ cts}$ ) y el Zr ( $0,7-11 \times 10^3 \text{ cts}$ ), con valores ligeramente mayores y menores, respectivamente, que la F1. De nuevo, los incrementos observados están con los niveles anaranjados (Fig. 4.1, GC05, 76-78 cm y 96-104 cm; Fig. 4.2, GC19, 280-282 cm). Los minerales hallados en esta facies son semejantes a los de F1, siendo los principales la calcita y el cuarzo, seguidos de la dolomita, los filosilicatos y cantidades menores de sulfuros, óxidos de Fe, carbonatos de Fe, y otros minerales.

Al igual que F1, F2 ha podido ser muestreada en posiciones intermedias y distales, en las cuales el espesor acumulado de materiales suprayacentes es menor que en las áreas proximales, siendo así alcanzables con el sacatestigos de gravedad empleado. A pesar de las similitudes entre F1 y F2 en cuanto a la evolución vertical en sus propiedades físicas y mineralógicas, o de sus contenidos en Ca, Cl y  $\text{CaCO}_3$ , estas dos facies se diferencian fácilmente tanto por su distinta apariencia visual como por sus diferencias en los registros de composición y concentración elemental obtenidos mediante XRF. Verticalmente, estas dos facies están asociadas siempre del mismo modo, con la F1 debajo de la F2. La naturaleza de su contacto puede ser brusca (Fig. 4.1, GC05, 102-106 cm) o gradual (Fig. 4.1, GC18, 74-80 cm; Fig. 4.2, GC19, 288-292 cm). Sin embargo, F2 está poco desarrollada en algunos testigos y, cuando esto sucede, la parte superior de F1 presenta contenidos relativamente altos en metales.

La **Facies 3 (F3)** es la más abundante de todas las facies diferenciadas, y se ha identificado en testigos situados hasta 1,5 km del punto principal de vertido y en diferentes direcciones, lo cual evidencia que está muy extendida en el depósito submarino. Siempre aparece sobre F1 y/o F2, y se ha identificado hasta 4,31 m de profundidad debajo del lecho marino (Anexo 5, GC21). Está formada por materiales limo-arcillosos y arenosos multicolores, intesamente laminados. Los restos orgánicos, como los fragmentos de caparazones, desaparecen por completo o se rarifican muy notablemente, como las fibras vegetales. Las



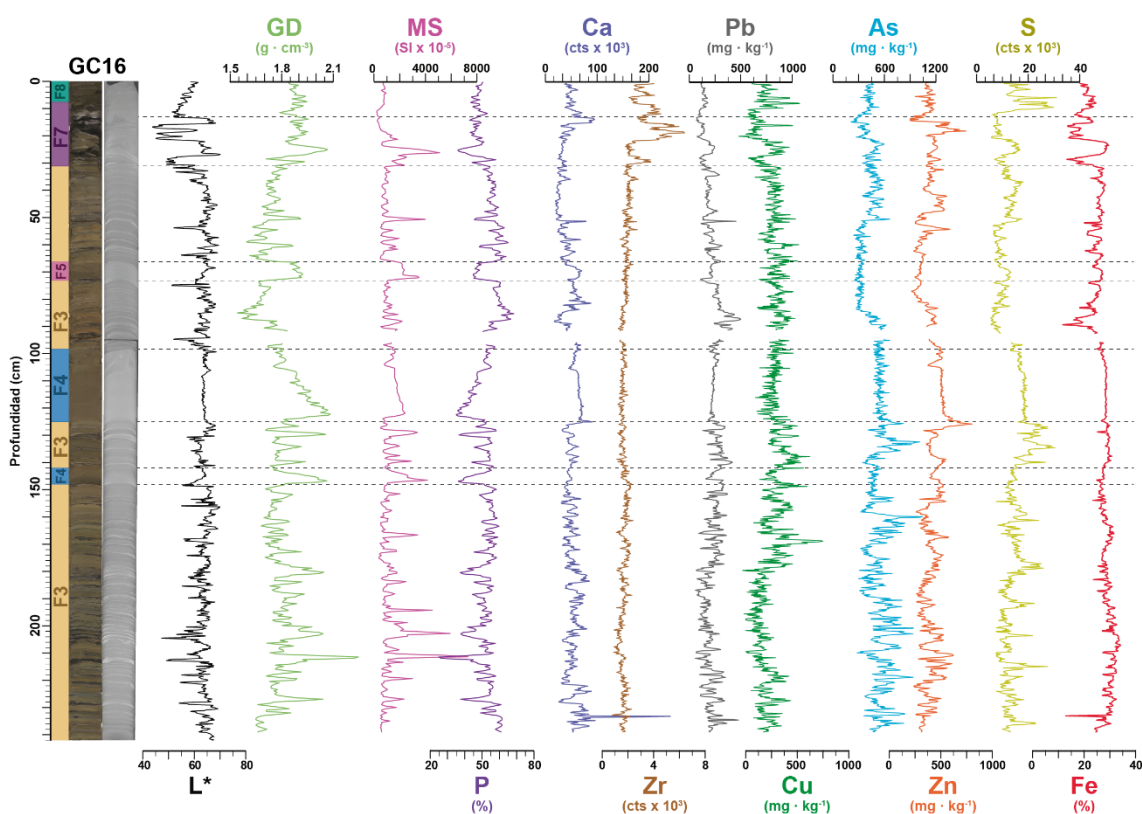
**Figura 4.2.** Logs de facies, fotografías, propiedades físicas: tamaño de grano (mediana), luminosidad ( $L^*$ ), densidad gamma (GD), velocidad de las ondas P (P-WV), susceptibilidad magnética (MS) y porosidad (P), y propiedades químicas: Ca, Zr, Pb, Cu, As, Zn, S y Fe, de los testigos GC61, y GC19, obtenidos a 23 y 39 m de profundidad de agua, y a 479 m al S y 940 m al SE, respectivamente, del punto principal de vertido en “Punta de la Galera” (Fig. 2.4 y Tabla 2.1). Las líneas punteadas horizontales marcan límites de facies. La gradaciones en gris marca cambios graduales en y entre facies, al menos para algunos parámetros.

propiedades físicas fluctúan con rangos de variación amplios (GD: 1,5–2,2 g·cm<sup>-3</sup>; P-WV: 1.450–1.550 m·s<sup>-1</sup>; MS: 500–8200 Sl × 10<sup>-5</sup>; porosidad: 23–70%), especialmente en los tramos donde coexisten arcillas, limos y arenas (Fig. 4.2, GC10, 0-40 cm, 190-230 cm; GC19, 170-250 cm). Los valores más altos aparecen como picos en las gráficas, y se asocian a las capas arenosas, especialmente para la GD y MS. En relación con la composición y la concentración elemental, los contenidos en Ca (7-261 × 10<sup>3</sup> cts) y Zr (0,3-5 × 10<sup>3</sup> cts) caen respecto a F1 y F2, pero los del resto de metales, metaloides y no metales es mayor (Tabla 4.1), especialmente para el Zn (91-1.007 mg·kg<sup>-1</sup>), el Fe (4-31%) y el As (95-2.755 mg·kg<sup>-1</sup>).

La **Facies 4 (F4)** está formada por limos y limos arenosos masivos, con tonalidades olivas. Corresponden a los tramos en forma de “media campana”, más o menos pronunciada (Fig. 4.1, GC18, 30-50 cm; Fig. 4.3, GC16, 100-124 cm) en los registros de las propiedades físicas. Por ejemplo, en la GD del testigo GC18, entre los 30-50 cm de profundidad (Fig. 4.1) se observa una subida hasta alcanzar un pico casi a 2,1 g·cm<sup>-3</sup> para bajar gradualmente a continuación hasta los 1,7 g·cm<sup>-3</sup>. Este patrón se observa también en la P-WV y en la MS, a veces más suavizado. Tanto el rango de porosidades como la composición y la concentración elementales son semejantes a la F3 (Tabla 4.1). Esta facies aparece en distintas localizaciones, tanto en zonas proximales como distales.

La **Facies 5 (F5)** está formada por limos masivos con colores oliva y grisáceos. Se identifica claramente por la tendencia uniforme de todas las propiedades físicas (Fig. 4.2, GC19, 150-164 cm), con valores especialmente altos de GD ( $\geq 2$  g·cm<sup>-3</sup>) y en MS (3000 Slx10<sup>-5</sup>), respecto a otras facies. Sin embargo, el rango de variación de la porosidad es relativamente estrecho (31-55%), sin que se alcancen los valores más elevados observados en el resto de facies. La composición y concentración elemental varía dentro de rangos semejantes a los de F3 y F4 (Tabla 4.1). Se ha identificado en estaciones situadas en posiciones intermedias respecto al punto principal de vertido, aunque sin descartar otras posibles posiciones.

La **Facies 6 (F6)** está formada por limos semi-laminados a masivos, multicolores, aunque con predominio de las tonalidades olivas (Fig. 4.1, GC18, 14-30 cm; GC52, 10-18 cm; Anexo 5, GC20, GC27 o GC53). Las propiedades físicas son similares a F3, si bien el trazado de los registros correspondientes no es tan aserrado. Esta facies se sitúa en la gama más baja de valores con 1,6-2,1 g·cm<sup>-3</sup> para la GD, 1.490 m·s<sup>-1</sup> para la P-WV y generalmente en torno a los 1.000 Slx10<sup>5</sup> para la MS, aunque esta última propiedad puede presentar una alta variabilidad, entre 200-5.000 Slx10<sup>5</sup> (Anexo 5, GC20, 10-40 cm). Los contenidos en metales y metaloides son parecidos a los de F3 y F4, a excepción del S (2,6-19 × 10<sup>3</sup> cts), que se sitúa dentro de un rango más parecido a F1 y F2. Esta facies se ha identificado en localizaciones distales respecto al punto principal de vertido.



**Figura 4.3.** Log de facies, fotografía, imagen de micro-CT en escala de grises, propiedades físicas: luminosidad ( $L^*$ ), densidad gamma GD), susceptibilidad magnética (MS) y porosidad (P), y propiedades químicas: Ca, Zr, Pb, Cu, As, Zn, S y Fe del testigo GC16, obtenido a 42 m de profundidad y 1 km al S del punto principal de vertido en “Punta de la Galera” (Fig. 2.4 y Tabla 2.1). Las líneas punteadas horizontales marcan límites de facies.

F3, F4 y F5 han sido muestreadas e identificadas en hasta los 1,4-1,5 km de distancia respecto al punto principal de vertido, y hasta profundidades de agua de 43 m (Fig. 3.4). Estas tres facies aparecen asociadas en los testigos. La F6 se ha muestreado algo más lejos, hasta más de 1,6 km hacia el SE del punto principal de vertido – y a mayores profundidades de agua (45-53 m) – que F3, F4 y F5 (Fig. 4.1, GC52, 10-20 cm; Anexo 5, GC53), aunque también ha sido muestreada al norte de la cresta rocosa septentrional (Anexo 5, GC27, 20-32 cm). Tanto F4 como F5 aparecen intercaladas dentro de F3. Las características visuales encajan bien con los patrones observados en las propiedades físicas examinadas, cuyas variaciones se deben principalmente a cambios en el tamaño de grano. Sin embargo, la distinción entre estas facies empleando solo las propiedades químicas, no es tan obvio debido a la gran heterogeneidad que presentan, con variaciones frecuentes a pequeña escala. En comparación con F1 y F2, estas cuatro facies comparten un decrecimiento relevante en el Zr, con el Ca presentando también valores algo inferiores. Este hecho se relaciona con la desaparición de los bioclastos y fibras vegetales, y se refleja en la disminución del Cl (1,15-3,97%), el  $\text{CaCO}_3$  (2,4-8,3%) y el CO (0,13-1,28%). Además de fluctuaciones en las concentraciones del resto de elementos analizados, estas cuatro facies alcanzan valores pico para el Zn ( $1.007 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), el As ( $2.775 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), el S ( $140 \times 10^3 \text{ cts}$ ) y el Fe (32%). Los cambios mineralógicos (*cf. sección 3.3.1*) tampoco tienen carácter diferenciador entre estas facies. El mineral más abundante es el cuarzo, seguido de minerales ricos en Fe como la pirita, la siderita, la ankerita, la magnetita y los filosilicatos, asimismo ricos

en Fe. Se trata de la misma asociación mineral de las arenas de la playa de Portmán (Manteca et al., 2014), donde además se describió hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y silicatos de Fe. También están presentes otros sulfuros, como la esfalerita y la arsenopirita, pero en menor proporción, mientras que la calcita y la dolomita, aunque presentes en algunos testigos, prácticamente desaparecen (Fig. 3.6 y Tabla 3.2).

Por otra parte, las imágenes obtenidas mediante la microtomografía (Figs. 3.5 y 4.3) si permiten diferenciar bien una facies de otra dentro de este grupo. Así, se observa el carácter laminado de F3 con tonalidades blanquecinas para las capas renosas, más densas, y grisáceas más oscuras para las capas limo-arcillosas (Fig. 4.3, GC16, 40-60 cm). La F4, en cambio, que aparece con espesores variables en los testigos, es mucho más homogénea en las imágenes de micro-CT. Sin embargo, se puede apreciar que la base es mucho más blanca que el techo, hacia cuya dirección los tonos son progresivamente más oscuros (Fig. 4.3, GC16, 98-126 cm). Esta gradación en la tonalidad indica un cambio gradual en el tamaño de grano, que se refleja en las propiedades físicas en los tramos en forma de “media campana”. En la parte superior de esta facies, se observan ocasionalmente estructuras de deformación y laminaciones cruzadas (Fig. 3.5). La F5, por su parte, tiene un carácter homogéneo con tonalidades intermedias dentro de la escala de grises.

La **Facies 7 (F7)** está formada por limos y arenas limosas masivas a semilaminadas – especialmente en los niveles más bajos – gris oscuras y con marcas de bioturbación. La porosidad oscila entre el 36 y el 68%, parecida a la de F6 y, en menor medida, a la de F5. En cuanto a sus propiedades físicas, la GD muestra un rango de variación relativamente estrecho ( $1,9\text{-}2,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ ), mientras que la P-WV oscila entre  $1.480\text{-}1.630 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , más o menos como F6. La MS muestra un rango de valores muy amplio ( $90\text{-}3.000 \text{ Sl}\cdot 10^{-5}$ ), en línea con lo observado desde F2 a F6. Los contenidos en Ca ( $17\text{-}92 \times 10^3 \text{ cts}$ ) no presentan mucha variación, siendo los menores de todas las facies identificadas. Sin embargo, el Zr ( $1\text{-}6 \times 10^3 \text{ cts}$ ) sí aumenta notablemente respecto a F3 y asemejándose al rango de variación de F6. De hecho, el incremento de este elemento puede llegar a ser importante (Fig. 4.2 GC19, 34-38 cm). El resto de elementos presentan valores por encima de los de F1 y F2 (Tabla 4.1), aunque sin un patrón claro. Por ejemplo, los contenidos de Cu ( $57\text{-}602 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) se asemejan a los del resto de facies, a excepción de F3 y F4 y, especialmente F2. En cuanto a la mineralogía, de nuevo domina el cuarzo, seguido por los filosilicatos y la pirita, con calcita, siderita, dolomita, magnetita, esfalerita y arsenopirita como minerales secundarios. La F7 se sitúa siempre debajo de F8 y por encima del grupo F3-F6 (Fig. 4.2 GC19, 8-36 cm; Fig. 4.3 GC16, 8-31 cm; Anexo 5, GC44, 8-44 cm), aunque no siempre está desarrollada (Fig. 4.1 GC05 y GC18, 12-16 cm; Anexo 5, GC13 y GC22, 14-18 cm).



Facies	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
<b>Descripción</b>	Limos arenosos y limos con fragmentos de conchas, otros bioclastos y fibras vegetales. Hacia techo capa negruzca rica en materia orgánica	<b>Limos</b> semi-laminados (mm a cm) con manchas negras, pasadas anaranjadas, y algunos bioclastos y fibras vegetales	Arcillas, limos y arenas intensamente laminados (mm a cm)	Limos y limos arenosos, olivas, Masivos y granodecrecientes a techo con laminaciones cruzadas	<b>Limos masivos homogéneos</b>	Limos masivos a semi-laminados	<b>Limos masivos y semi-laminados con indicios de bioturbación</b>	<b>Arenas limosas y arenas</b> finas masivas bioturbadas
<b>Color/Tonalidad</b>	Marrones amarillentos, capa negruzca a techo	<b>Marrones grisáceos oscuros</b>	<b>Multicolor</b> , con predominancia de tonalidades olivas	Oliva	Oliva grisáceos	Multicolor con predominancia de tonalidades olivas	<b>Gris oscuro</b>	<b>Gris oscuro y negro</b>
<b>Distribución de tamaño de grano</b>	Bimodal	Bimodal	<b>Polimodal</b>	Polimodal	Unimodal	Bimodal	Polimodal	<b>Unimodal</b>
<b>Clasificación</b>	Limos arenosos	Limos	Arcillas, limos y arenas finas	Limos y limos arenosos	Limos	Limos	Limos y arenas finas	Limos arenosos y arenas finas
<b>GD (<math>g \cdot cm^{-3}</math>)</b>	1,5–1,9 $\bar{X}$ : 1,77	1,5–1,8 $\bar{X}$ : 1,71	1,5–2,2 $\bar{X}$ : 1,77	1,6–2,2 $\bar{X}$ : 1,85	2,0–2,2 $\bar{X}$ : 2,00	1,5–2,0 $\bar{X}$ : 1,71	1,9–2,1 $\bar{X}$ : 1,77	1,8–2,0 $\bar{X}$ : 1,72
<b>GD tendencias</b>	Decreciente hacia techo	Sin tendencia, uniforme	Sin tendencia, <b>irregular</b>	Tramos en “media campana”	<b>Uniforme con valores altos</b> ( $\geq 2,0 g \cdot cm^{-3}$ )	Sin tendencia, uniforme	Decreciente hacia techo	Sin tendencia, uniforme
<b>P-WV (<math>m \cdot s^{-1}</math>)</b>	1.470–1.660 $\bar{X}$ : 1.577	1.455–1.620 $\bar{X}$ : 1.524	Más común 1.450–1.500; 1.550–1.600 en capas arenosas $\bar{X}$ : F3, 1.482; F4, 1.494; F5, 1.500; F6, 1.486				1.480–1.630 $\bar{X}$ : 1.545	1.440–1.630 $\bar{X}$ : 1.545
<b>P-WV tendencias</b>	Decreciente hacia techo	Sin tendencia, uniforme	Sin tendencia, <b>irregular</b>	Tramos en “media campana” suavizada	Uniforme	Uniforme y constante ( $\sim 1.490 m \cdot s^{-1}$ )	Tramos en “media campana”	Sin tendencia, uniforme
<b>MS (<math>SI \times 10^5</math>)</b>	0–150 $\bar{X}$ : 25,72	0–6.000 $\bar{X}$ : 363	100–9.300 con los valores más altos en las capas arenosas y limosas negras, ricas en magnetita $\bar{X}$ : F3, 1.067; F4, 1.604; F5, 2.476; F6, 1.218				90–3.000 $\bar{X}$ : 658	4–3.300 $\bar{X}$ : 719
<b>MS Tendencias</b>	Uniforme, valores muy bajos	Desde uniforme a irregular,	Sin tendencia, <b>irregular</b>	Tramos en “media campana”	<b>Uniforme con valores altos</b>	Desde uniforme a irregular,	Sin tendencia, uniforme	Sin tendencia, uniforme

(continúa en la siguiente página)

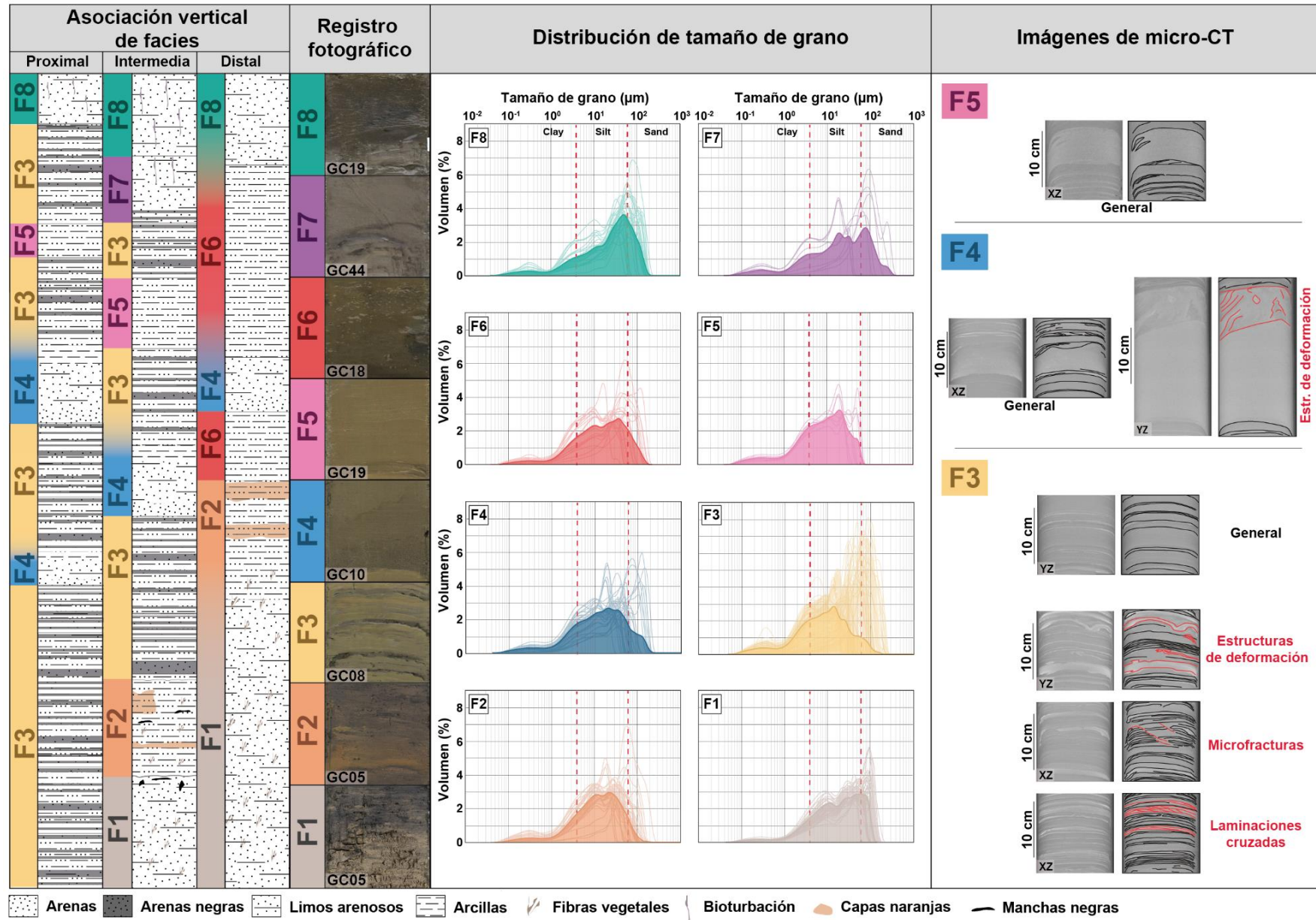
Facies	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
		dependiendo del testigo			( $\geq 3000 \text{ Sl} \times 10^5$ )	dependiendo del testigo		
<b>Porosidad (%)</b>	47–70	48–71	23–70	24–64	31–55	37–70	36–68	34–69
<b>Ca (cts x 10<sup>3</sup>)</b>	<b>92–502</b>	20–393	7–261	13–210	33–92	23–224	17–92	25–220
<b>Zr (cts x 10<sup>3</sup>)</b>	<b>2–12</b>	0,7–11	0,3–5	0,6–5	0,6–3	0,5–6	1–6	1–7
<b>Fe (%)</b>	2–20	2–29	<b>4–31</b>	7–32	15–28	4–27	10–24	9–23
<b>Zn (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>	91–501	90–932	<b>91–1.007</b>	91–846	351–574	98–706	231–793	171–990
<b>As (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>	70–1.089	101–2.213	<b>95–2.755</b>	179–1.964	307–794	92–874	204–808	164–1.051
<b>S (cts x 10<sup>3</sup>)</b>	2–11	2–28	<b>2–140</b>	5–70	9–39	3–19	4–50	4–91
<b>Cu (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>	2–634	<b>95–2.448</b>	22–1.688	57–1.054	79–742	42–709	57–602	34–529
<b>Pb (mg·kg<sup>-1</sup>)</b>	40–645	<b>58–3.455</b>	40–1.433	60–1104	136–415	80–647	69–288	68–323
<b>CO (%)</b>	0,64–2,07	0,51–1,83	0,13–1,28				0,25–0,87	
<b>Cl (%)</b>	4,65–8,78	1,22–7,78	1,15–3,97				0,51–2,47	
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	32,2–60,7	7,3–46,7	2,4–8,3				1,9–9,3	
<b>Testigos</b>	GC05, GC18, GC19, GC20, GC27, GC52	GC05, GC17, GC19, GC45	GC08, GC19, GC22, GC55, GC61	GC05, GC10, GC12	GC16, GC19, GC30	GC18, GC20, GC52, GC53	GC19, GC40	GC19, GC40
<b>Muestreada en posiciones</b>	Intermedias a distales	Intermedias a distales	Próximas a intermedias	Próximas a distales	Intermedias	<b>Distales</b>	Próximas a distales	Próximas a distales

**Tabla 4.1.** Resumen de la descripción y de las propiedades físicas y químicas de las ocho facies sedimentarias identificadas en los testigos analizados. Las facies están numeradas desde F1 en la base hasta F8 en el techo de la columna estratigráfica. Las facies F3 a F6 pueden aparecer en diferentes posiciones estratigráficas, alternándose las unas con las otras. Las principales propiedades diagnósticas están destacadas en negrita. La clasificación del tamaño de grano está realizada mediante el software Gradistat. El valor de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) se ha calculado por la cuantificación obtenida en el DRX para cada facies. Cl: carbono inorgánico; CO: carbono orgánico; Cts: cuentas; GC: testigo de gravedad; GD: densidad gamma; MS: susceptibilidad magnética.  $\bar{X}$ : valores promedio.

Por último, la **Facies 8 (F8)** consiste en arenas finas y arenas limosas grises oscuras a negras con signos de bioturbación. El rango de porosidad (34-69%) es similar a F7, un predominio del rango de valores más elevado. Las propiedades físicas son similares a F7 (Tabla 4.1), sin que se observen tendencias particulares. También la composición y la concentración elementales se sitúan en rangos de variación parecidos a F7 excepto el Ca ( $25-220 \times 10^3$  cts), el Zn ( $171-990 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y el S ( $4-91 \times 10^3$  cts), para los que son más elevados. El Zr ( $1-7 \times 10^3$  cts) tiende a aumentar, bien de forma progresiva o bien de forma abrupta hacia techo, hasta alcanzar valores similares a los de F1 y F2, al menos en algunos testigos (Fig. 4.1 GC05 0-14 cm; Anexo 5, GC22, 0-16 cm). Esta facies siempre aparece a techo de la secuencia estratigráfica descrita (*cf. Capítulo 3*), aunque en algunos testigos no está presente, posiblemente debido a la pérdida de los primeros centímetros de sedimento durante la testificación por gravedad (*cf. sección 2.1*).

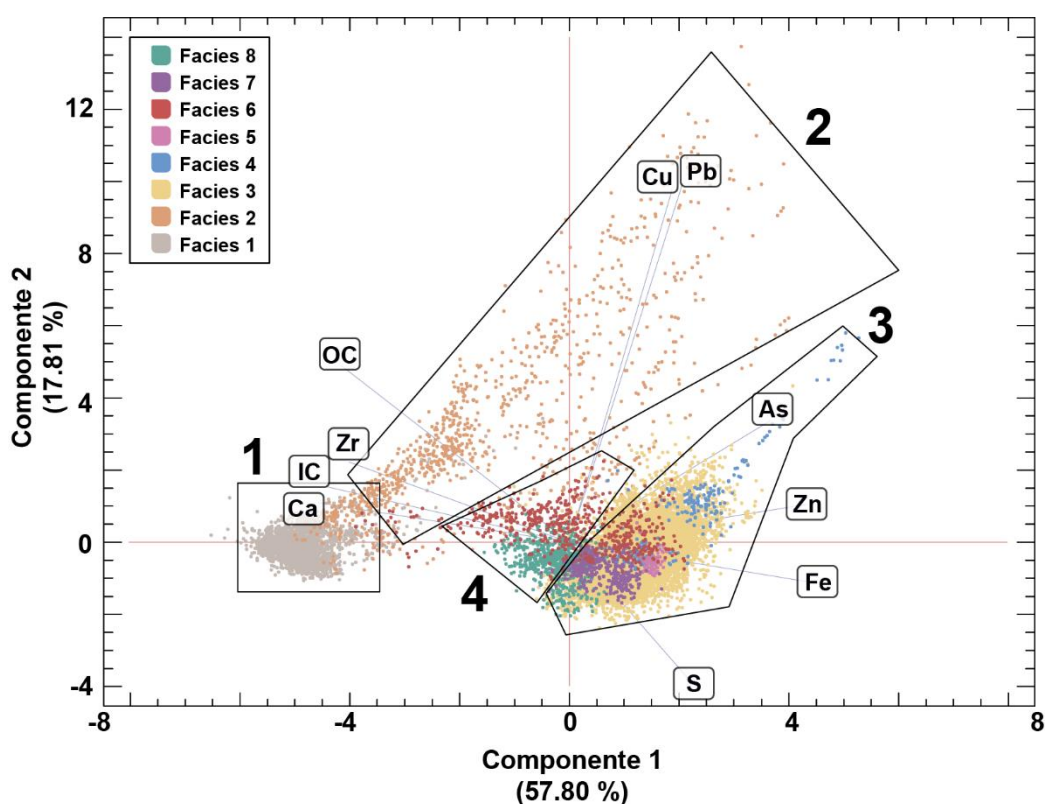
La Figura 4.4 es una síntesis gráfica de las 8 facies identificadas y descritas, que se complementa mutuamente con la Tabla 4.1, aportando información adicional como registros sintéticos de las asociaciones verticales y horizontales de facies, representando zonas intermedias y distales del depósito, en relación con el punto principal de vertido en “Punta de la Galera”. Las fotografías de las facies se obtuvieron en condiciones húmedas, inmediatamente después de abrir en media caña los testigos (Anexo 4). También se muestran los gráficos de distribución de tamaño de grano para las distintas facies, que permiten apreciar el carácter unimodal, bimodal o polimodal de las poblaciones de granos, así como una selección de imágenes de microtomografía para las facies F3 a F5 según aparecen en el testigo GC16. Como se puede observar, F1 y F2 aparecen siempre en ese orden y se sitúan debajo del resto de las facies, mientras que F8 – si no se ha perdido durante el muestreo – siempre cierra por arriba la secuencia estratigráfica submarina de la bahía de Portmán. Cuando está presente, la F7 se sitúa bajo la F8. Por último, F3 a F6 se intercalan las unas con las otras a diferentes profundidades y dentro de la secuencia estratigráfica.

**Figura 4.4.** Síntesis gráfico de las ocho facies (F1 a F8) identificadas en el área ocupada por la extensión submarina de los relaves mineros de la bahía de Portmán, incluyendo registros sintéticos de la asociación vertical de facies en localizaciones proximales, intermedias y distales (no representados a escala), las fotografías de las facies en condiciones húmedas, las gráficas de distribución de tamaño de grano y las imágenes de micro-CT y la interpretación de su configuración interna, mostrando las estructuras sedimentarias para las F3 a F5. Las estructuras sedimentarias distintivas están marcadas en rojo.



#### 4.1.2. Elementos químicos y sus asociaciones: valor como indicadores

Como se ha visto en el apartado anterior, la diferenciación de facies a partir del examen e interpretación de los datos de XRF *core scanner* no siempre es obvia y, a menudo se ve superada en cuanto a su carácter diagnóstico para la secuencia estratigráfica de los depósitos submarinos de Portmán, por otros indicadores, como la descripción visual, las propiedades físicas o la mineralogía de los materiales. Profundizar en las relaciones entre los distintos elementos investigados, y su vinculación con cada una de las facies, debería permitir aclarar el origen de las propias facies. Indudablemente, los contenidos y la distribución de los diferentes elementos en el depósito de residuos mineros y en los materiales sobre los que se apoya, son el resultado de los procesos actuantes antes, durante y también después del cese de la actividad miner. Con este fin, se ha filtrado el PCA realizado teniendo en cuenta las 8 facies descritas (Figs. 3.15, 4.5 y Tabla 3.4).



**Figura 4.5.** Análisis de componentes principales (PCA) para los datos de XRF de As, Ca, Cu, Fe, Pb, S, Zn y Zr, y para los contenidos de CO y Cl (cf. sección 3.4.4.), filtrado según las facies descritas en la sección 4.1.1. Se delimitan cuatro regiones en función de la distribución de puntos.

En el PCA sin filtrar los puntos se distribuían en tres regiones diferentes (Fig. 3.15). Al filtrar dichos datos teniendo en cuenta las facies identificadas, se ha podido delimitar una región más, de donde resulta un total de cuatro regiones en las que se distribuyen los datos de XRF *core scanner* y análisis elemental orgánico obtenidos.

La **región 1** está ocupada mayoritariamente por la F1, aunque también incluye algunos puntos de la F2, situados entre la parte central y la esquina superior derecha de la región, desde donde enlaza con la región 2. La **región 2** está formada principalmente por puntos de la F2, si bien con escasos puntos de la F7 en la esquina inferior izquierda de la región. La **región 3** es la que incluye un mayor número de facies, desde la F3 a la F8, siendo F3 la predominante, sin duda debido a su gran extensión en el depósito submarino. Algunos puntos de la F4 muestran prácticamente la misma tendencia de dispersión que la F2. Por último, la **región 4** está ocupada principalmente por puntos de las facies F6 y F8 (Fig. 4.5).

La **distribución y la relación entre las regiones** del diagrama PCA ayuda a esclarecer el significado, al menos, del primer componente, PC1. La región 1 está ligada estrechamente al Ca y al Cl y, en menor medida, al Zr. Se encuentra totalmente opuesta a la región 3, más relacionada con el Fe, el Zn y el As. La región 2 es la más extensa y, aunque está en parte relacionada con la región 1, se observa que bastantes puntos tienden a relacionarse con el Cu y el Pb, revelando así su carácter transicional. La región 3 se asemeja a la región 1 en cuanto al compacto de la distribución de los puntos, a excepción de algunos correspondientes de la F4. Por último, la región 4 ocupa una posición central respecto al resto de regiones, desplazándose desde la región 2 hasta la región 1, lo cual indica afinidad con el resto de regiones y, por tanto, representa un conjunto de facies con carácter también transicional. La distribución y relación entre regiones de las muestras de Portmán es similar a la encontrada por Odhiambo et al. (1996) en un fiordo de la Columbia Británica donde también se habían vertido relaves mineros de menas metálicas. En resumen, el análisis de los metales, metaloides y no metales realizado en Portmán refleja una diferenciación relacionada tanto con los propios elementos investigados como con las características de las facies identificadas. De la historia y el contexto geológicos de la bahía de Portmán y su entorno, además del valor como indicadores de los elementos considerados, se desprende que el PC1 relaciona los aportes de carácter geogénico – o natural – con los de carácter no natural o antropogénico.

El Zr y el Pb han sido usados con anterioridad como indicadores de aportes geogénicos y antropogénicos, respectivamente, en lagos (Boës et al., 2011). El Zr está presente en el zircón ( $ZrSiO_4$ ), es insoluble, inmóvil, resistente a la alteración, no es utilizado biológicamente y no se relaciona con fuentes antropogénicas (Hayashi et al., 1997; Koinig et al., 2003). Según los resultados obtenidos en la CA en el caso de la bahía de Portmán, el Ca, el Cl y el contenido en  $CaCO_3$ , también se pueden considerar buenos indicadores geogénicos. Esto encaja con los altos contenidos de Ca, Cl y carbonatos obtenidos en la F1 y, en menor medida, en la F2 (Tabla 4.1), cosa que las diferencia del resto de las facies.

Elementos como el Pb, el Zn, el As, el Cu y el Fe, presentes en cantidades elevadas en el depósito de residuos mineros, son indicativos de aportes antropogénicos, por lo que su presencia en cualquier facies se asocia a procesos de “sedimentación con fuerte influencia antrópica”. Cabe destacar que algunos de estos elementos muestran una notable correlación entre ellos (Tabla 3.4), como el Fe y el Zn ( $r = 0,8$ ), el

Cu y el Pb ( $r = 0,75$ ), y en menor medida el Fe y el As ( $r = 0,60$ ), y el Zn y el As ( $r = 0,68$ ). El S, sin embargo, tiene una correlación baja o muy baja, tanto positiva como negativa, con el resto de elementos, si bien es muy común en las facies F3 a F8, como cabría esperarse de un depósito de residuos de la explotación de sulfuros.

La F2 es particularmente interesante tanto desde el punto de vista físico como químico. Por un lado, se asemeja a la F1 (ej. Contenidos en CO, Cl, Ca y Zr), pero también a otras facies ya que presenta contenidos parecidos de algunos elementos antropogénicos, como el Fe, el As y el Zn, o incluso superiores, como el Cu y el Pb (Tabla 4.1). Por ello, la F2 debe ser considerada como una facies de transición que marca el cambio desde condiciones de sedimentación naturales, representadas por F1 y sus indicadores geogénicos, a condiciones dominadas por la influencia antrópica, representadas por el resto de facies F3 a F6, y en parte incluso F7 y F8, más ligadas a los indicadores antropogénicos.

Otro aspecto relevante por discernir es la relación entre los elementos investigados y el CO o el tamaño de grano. Es sencillo encontrar en la literatura artículos en los que se menciona la estrecha afinidad de los metales pesados (Cu, Pb, Zn, Fe) y metaloides (As) con la materia orgánica y las arcillas, cuestión que puede jugar un papel significativo en su segregación (Warren y Haack, 2001; Twardowska y Kyziol, 2003; Dou et al., 2013; Sindern et al., 2016; Delshab et al., 2017). La mayoría de facies aquí descritas están formadas por limos con proporciones variables de arenas y arcillas (Fig. 4.4 y Tabla 4.1). Sin embargo, a pesar de la importante presencia de filosilicatos (Tabla 3.1), también se ha observado que otros minerales forman parte de la fracción más fina, seguramente debido a la trituración y molienda de las menas minerales (Fig. 3.7). Por tanto, minerales como el cuarzo y la magnetita, que son comunes en la fracción arenosa, también se encuentran dentro de las fracciones limo y arcilla.

Respecto al CO, no se aprecia una relación clara con el conjunto de facies. El CO muestra una correlación positiva con el Cl ( $r = 0,80$ ), el Ca ( $r = 0,80$ ), el Zr ( $r = 0,76$ ), es decir, los indicadores geogénicos, y negativa con los metales pesados, especialmente con el Fe, el Zn ( $r = 0,79$  y  $0,65$ ), y el As ( $r = 0,47$ ). La F2 tampoco presenta una correlación relevante con el CO. De todo ello, se infiere que los procesos de segregación y acumulación de metales, en particular en la F2, tuvieron que deberse a cambios en los procesos sedimentarios, por cambios en el procesado mineral, o una combinación de los dos.

Siguiendo con la F2, son llamativos los altos contenidos en Cu y Pb (Tabla 4.1), elementos que están fuertemente correlacionados (Tabla 3.4). Una de las posibles causas de estas concentraciones anómalas podrían ser variaciones en la eficiencia de la extracción de algunos metales durante el proceso de flotación (Ellis et al., 1994). Factores como el pH de la pulpa (mezcla de agua y mineral, Fig. 1.14) generada durante la flotación o la utilización de ciertos tipos de depresores, afectan a la recuperación de los elementos. Así, cuanto más depresor de la flotación de la pirita se utiliza, menor es la recuperación del Cu y el Pb,

provocando de este modo su acumulación en el residuo (Cook et al., 2020). Según Banos-González y Baños Páez (2013) y Manteca et al. (2014), la recuperación de la pirita en el “Lavadero Roberto” fue sistemática desde 1973, lo que podría indicar que antes de esa fecha se vertieron al mar mayores cantidades de Pb y Cu, junto con cantidades asimismo importantes de Fe. El Fe también se halla en abundancia en el resto de facies (F3 a F8) ya que no era un elemento objetivo del procesamiento mineral. El crecimiento abrupto de Pb y Cu, además de otros elementos en la base de la F2 y la aparición de picos asociados a capas anaranjadas (Figs. 4.1 GC05, y 4.2, GC18) acreditan el inicio de la llegada de metales a los puntos de muestreo. De todos modos, no debería descartarse una posible migración hacia la base de la secuencia estratigráfica, acompañada de enriquecimientos en niveles específicos (Sims y Francis, 2010).

#### **4.1.3. Facies, unidades estratigráficas y su significado**

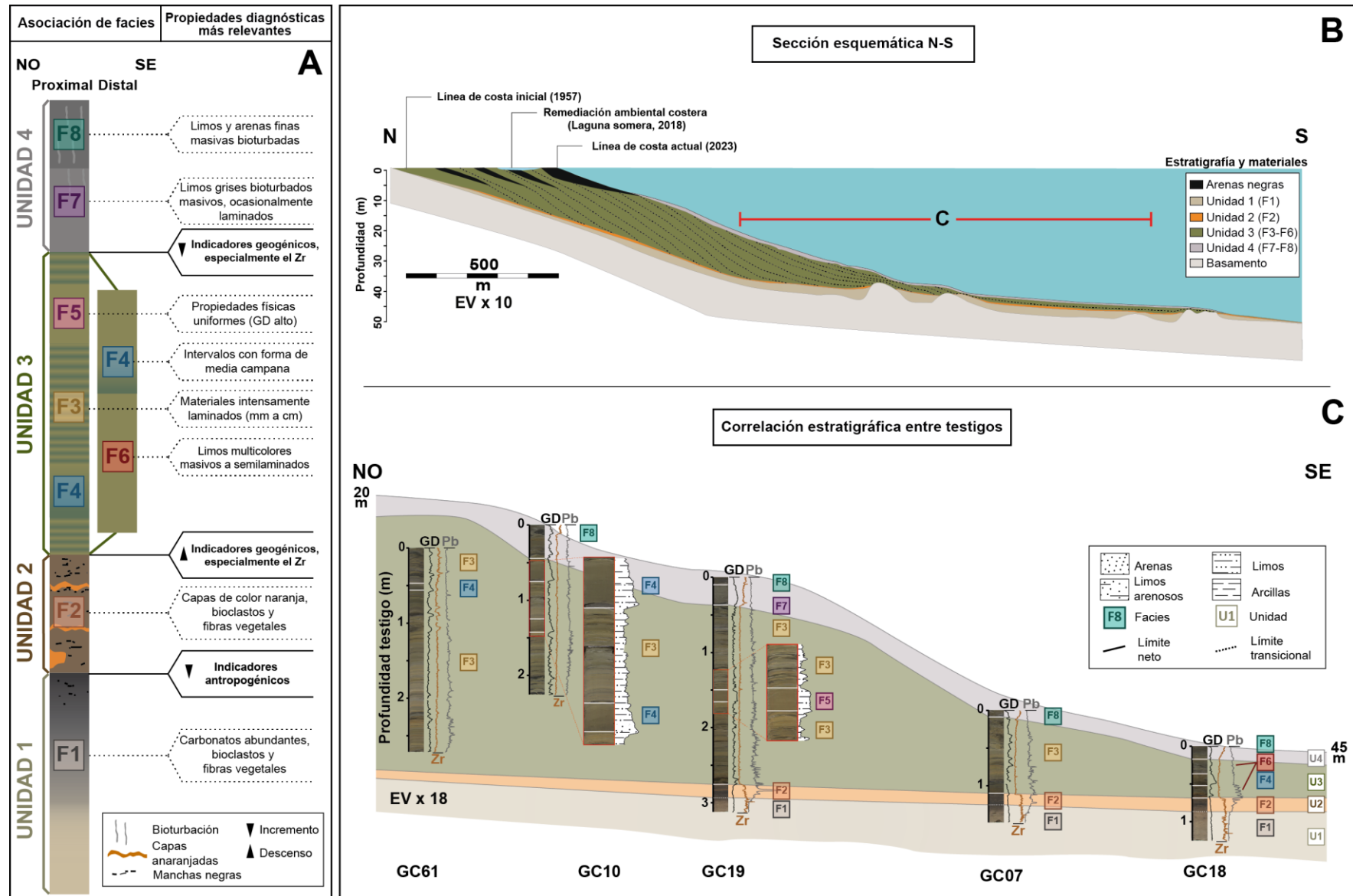
La descripción más general del depósito de residuos y de otros materiales asociados comporta la identificación de unidades estratigráficas de mayor rango que las facies (Teichert, 1958). El examen pormenorizado y la síntesis de la abundante información multiparamétrica generada a partir de los distintos tipos de análisis efectuados, lleva a agrupar las ocho facies descritas en cuatro unidades estratigráficas representativas de 4 etapas bien diferenciadas: una previa a los vertidos (F1), una transicional (F2), la de vertido en sentido estricto (F3-F6) y una etapa final también transicional y de post-vertido (F7 y F8) (Fig. 4.6).

La interpretación de la F1 como facies de pre-vertido está respaldada por la posición consistente que ocupa en la secuencia estratigráfica, el alto contenido en bioclastos y fibras vegetales, los contenidos de CO y CaCO<sub>3</sub> más elevados del conjunto de facies, la limitada variabilidad de sus propiedades físicas, y los altos contenidos en elementos geogénicos en contraste con un bajo contenido de elementos antropogénicos. Las fibras vegetales proceden mayoritariamente de *Posidonia oceanica*, una fanerógama marina endémica del mar Mediterráneo y muy común en la plataforma continental de Murcia (Ruiz et al., 2015). En condiciones óptimas, esta especie forma extensas praderas submarinas entre 5 —o menos— y 40 m de profundidad, aproximadamente. La *Posidonia* se enraiza en arenas y sedimentos gruesos ricos en fragmentos de conchas y de otros organismos. Este tipo de sustrato se ajusta a las características de F1, por lo que la misma se interpreta como representativa de los sedimentos naturales de la plataforma continental de Portmán. En términos estratigráficos, F1 constituye el término basal, o Unidad 1 (U1), de la sucesión descrita (Fig 4.6A).

La F2 aparece siempre sobre F1 y debajo del resto de las facies y aparentemente está bastante extendida. Las propiedades físicas son, en general, parecidas a las de F1-U1, es decir, bastante homogéneas a excepción de algunos picos puntuales. Sin embargo, la MS alcanza valores elevados en algunos intervalos



**Figura 4.6. (A)** Unidades estratigráficas resultantes de la agrupación de facies (proximal/distal), junto con las propiedades diagnósticas más relevantes (Tabla 4.1). Las líneas punteadas representan propiedades diagnósticas mientras que las líneas continuas indican cambios a nivel de unidad estratigráfica. **(B)** Sección esquemática general N-S del depósito de relaves de la bahía de Portmán, incluyendo la parte emergida y la sumergida (parcialmente basado en Manteca et al. (2014)). La línea roja indica la localización aproximada de (C) debajo. **(C)** Correlación NO-SE a lo largo de 1360 m entre los testigos GC61, GC10, GC19, GC07 y GC18 (el corte no está a escala). Se muestran las fotografías de los testigos, y la GD (1,5-2,3 g·cm<sup>-3</sup>), y los perfiles del Zr (0-6 cts x 10<sup>3</sup>) y del Pb (0-600 mg·kg<sup>-1</sup>) representativos de las propiedades físicas, y de los indicadores geogénicos y antropogénicos respectivamente. Se incluyen zooms de la GD en intervalos específicos. Ver situación de los testigos en la Figura 2.4. EV: Exageración vertical.



(Tabla 4.1). Otra diferencia respecto a F1 es el incremento abrupto en los contenidos de indicadores antropogénicos, especialmente en Cu y Pb. Además, los indicadores geogénicos se hacen menos patentes y los contenidos de CO y CaCO<sub>3</sub> disminuyen. También descende la abundancia de fragmentos de conchas y otros bioclastos, y de fibras vegetales. Asimismo, se observa una ligera reducción del tamaño de grano. Desde el punto de vista mineralógico (Fig. 3.6 y Anexo 2), la asociación es la misma que en F1-U1, excepto un aumento de la dolomita, y de la presencia de minerales como la siderita y la magnetita. El conjunto de observaciones efectuadas indica que la F2 se formó durante las etapas iniciales del vertido, en un periodo en el que las tasas de vertido eran bajas (posiblemente en torno a las 1.000 toneladas diarias (*cf. sección 1.2.3*). Por tanto, F2 representa una facies de transición entre F1-U1 y las facies que se encuentran por encima. El adelgazamiento o incluso la desaparición de esta facies en algunos testigos, junto con los contenidos de metales observados hacia techo de la F1-U1, indica, en primer lugar, el carácter condensado de F2; en segundo lugar, el carácter limitado de las llegadas de materiales de vertido a algunos puntos de la plataforma; y en tercer lugar, la existencia de un periodo inicial, posiblemente de corta duración, de coexistencia de la sedimentación natural y la acumulación de relaves. El conjunto de observaciones e inferencias efectuadas revela el carácter mixto de F2, como marcador de la transición entre la sedimentación natural y condiciones de sedimentación determinada artificialmente. Desde un punto de vista estratigráfico, esta facies constituye la Unidad 2 (U2) (Fig. 4.6).

Las facies F3 a F6 aparecen intercaladas verticalmente en órdenes distintos según el lugar y el testigo (Figs. 4.4 y 4.6A) y, además, están interconectadas horizontalmente formando, por tanto, una asociación de facies. El registro de Zr y, ocasionalmente el de Ca, marcan el límite entre F3, o cualquier otra facies de la asociación, y la unidad infrayacente, U2 (Fig. 4.1, GC05). Además, también se produce un descenso de la P-WV y un incremento de la MS. Un nuevo incremento del Zr marca el límite superior de esta asociación de facies. El agrupamiento de estas cuatro responde, como no podía ser de otra manera, a las afinidades existentes entre ellas (Tabla 4.1). Dicho de otro modo, a escala de facies este conjunto es notablemente muy heterogéneo, mientras que a escala de depósito está contenido en una envolvente común. La heterogeneidad a escala de facies permite interpretar la ocurrencia, durante el periodo de formación, de distintos procesos de sedimentación como, por ejemplo, flujos hipopícnicos ligados al desarrollo de plumas de partículas en suspensión (*cf. sección 3.1*) y flujos hiperpícnicos de fondo. En resumen, la descripción y la interpretación individual de cada una de estas facies, F3 a F6, demuestran la complejidad interna del depósito submarino de residuos mineros de la bahía de Portmán, y la diversidad de procesos sedimentarios intervinientes, como ponen de manifiesto, entre otras evidencias, las imágenes tomográficas (Fig. 4.4).

La heterogeneidad individual y de conjunto queda ilustrada por el trazado marcadamente irregular de las curvas de las propiedades físicas y químicas, así como por el amplio rango de valores de porosidad (Figs. 4.1 a 4.3 y Anexo 5). Esta asociación de facies alcanza su máximo espesor en los sectores más próximos a la costa y, en particular, cerca del punto principal de vertido “Punta de la Galera”. En nuestros testigos no

se ha alcanzado la base del depósito en ese sector, habiéndose recuperado 4,2 m de longitud (Tabla 2.1). El depósito se adelgaza progresivamente mar a dentro, como demuestra el alcance durante la toma de testigos de las facies y unidades situadas estratigráficamente por debajo de la asociación F3-F6 (Figs 4.6B y C). Las cuatro facies de este grupo han podido ser diferenciadas porque cada una de ellas muestra características particulares distintivas, especialmente en sus propiedades físicas, lo que de nuevo apunta a diversos procesos de transporte y acumulación. La diferenciación de estas facies desde un punto de vista químico es más compleja, debido a la gran heterogeneidad interna que muestran algunas de ellas, con cambios y variaciones de alta frecuencia. Esta circunstancia es observable también en el PCA (Fig. 4.5), donde los puntos correspondientes a estas facies se distribuyen de forma muy compactada, a excepción de la F6, que tiende a desligarse de la asociación. Esta circunstancia la atribuimos a la ubicación distal de las estaciones donde fue muestreada, más influida por la dinámica "natural". Sin embargo, y atendiendo al conjunto de características que la definen (Tabla 4.1), sus similitudes con F3, F4 y F5 son suficientemente patentes para incluirla dentro del mismo grupo o asociación. En términos generales, la señal geoquímica distintiva en esta asociación e facies, F3 a F6, es el descenso generalizado de elementos geogénicos, especialmente en Zr. No obstante, la presencia de cantidades apreciables de Ca podría inducir a equívoco. La misma se atribuye a que las menas explotadas contenían proporciones notables de carbonatos (*cf. sección 1.2.1*).

Debe tenerse en cuenta que, aunque el tratamiento de las menas tuvo un carácter homogeneizador de las características de los relaves vertidos, la evidencia demuestra que la homogeneización no fue completa, que no todas las mezclas de lodos vertidos fueron iguales, y que la distribución y la acumulación de los mismos se vieron afectadas por distintos procesos de transporte y acumulación, a menudo con carácter selectivo. Como prueba, entre otros, la presencia de laminaciones cruzadas en algunos intervalos, indicadoras de transporte tractivo de fondo (Figs. 3.5 y 4.4). Por otra parte, el depocentro de los vertidos también pudo haber variado a lo largo del tiempo, tanto por causas naturales (efecto de algún temporal), como artificiales (reposicionamiento de las tuberías de vertido). Y todo ello, sin contar con las modificaciones que casi toda certeza se produjo en el procesamiento de los minerales a lo largo del tiempo. Las estructuras sedimentarias observadas en esta asociación de facies (Fig. 4.4) resultan de procesos sinsedimentarios (las laminaciones cruzadas antes mencionadas) y post-sedimentarios (las microfracturas y las estructuras de deformación). Estas últimas se atribuyen a la rápida acumulación de materiales en poco tiempo y a la evacuación de fluidos inducida por este hecho, especialmente en sectores proximales donde esta asociación e facies alcanza su mayor desarrollo (*cf. sección 4.3.1*).

En definitiva, todas estas evidencias indican que la asociación de facies F3-F6 corresponde a los depósitos formados durante el periodo más intenso de vertido de relaves (1957-1990), aunque con variaciones en el carácter de los mismos dentro de ese periodo de tiempo. Más allá de modificaciones en los procesos de transporte y acumulación, es probable que el desarrollo de esta asociación de facies se relacione con las

fluctuaciones de los volúmenes de descarga que habrían afectado tanto a las tasas de acumulación como a algunas características de los materiales (tamaño de grano y la composición). Las operaciones de limpieza de la planta de flotación pueden haber contribuido también a la variabilidad observada. En conclusión, la asociación de facies F3 a F6 define una nueva y única unidad estratigráfica, la unidad 3 (U3) (Fig. 4.6A) desarrollada durante el periodo principal de vertido. Consecuentemente, el límite superior de la U3 marca el final del periodo de vertidos masivos.

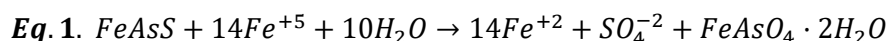
La F8, y la menos frecuente F7, también muestran claras similitudes entre ellas y, por tanto, pueden ser agrupadas en otra asociación de facies. Las propiedades físicas de ambas facies son más semejantes que las observadas dentro de U3, con una gradación de valores de base a techo que refleja una cierta “renaturalización” de la sedimentación, así como la instalación de condiciones sedimentarias más uniformes en toda el área. La estabilización de los valores de MS, generalmente en torno a  $1.000 \text{ Slx}10^5$ , es característica, si bien persisten algunos picos en torno a  $\sim 3.000 \text{ Slx}10^5$ , correspondientes a capas de arenas negras ricas en magnetita. Además, tanto visualmente como en las imágenes de tomografía (Cerdà i Domènech, 2020), se han observado marcas de bioturbación que refuerzan la idea de renaturalización, ya que indican un “nuevo comienzo” de la actividad bentónica y de la infauna. En ningún caso se han observado marcas de bioturbación en U3.

La señal geoquímica en esta agrupación F7-F8 muestra un incremento de los elementos y componentes geogénicos, abrupto en el caso del Zr (Fig. 4.2, GC19), y un descenso gradual y estabilización subsiguiente de los elementos antropogénicos, diferenciándose así de U3. La distribución de estas facies en el PCA es característica (Fig. 4.5). La F7 permanece ligada a la U3, mientras que la F8 muestra una clara tendencia a desligarse de U3, reforzando así la idea de renaturalización. Sin embargo, la señal del Zr en F7 pone de manifiesto su diferenciación geoquímica de U3. Por otra parte, todavía hay concentraciones significativas importantes de As, Zn y Pb en la F8, aspecto ya señalado por Cerdà-Domènech et al. (2020). En síntesis, las propiedades de F7 y F8 indican una mezcla de la parte superior de U3, que parece ser dominante, con partículas de origen costero posteriores al vertido. Cabe indicar, no obstante, que una proporción significativa de las partículas que forman estas unidades procedería de la erosión de la parte emergida del depósito de relaves mineros (Fig. 2.4), hecho que ayudaría a mantener la señal del vertido en estas facies, formadas estrictamente en una etapa posterior. Lo cierto es, sin embargo, que F7 tiene un carácter transicional más marcado que F8, según muestran diversos indicadores. Si bien F7 y F8 marcan la finalización de los vertidos mineros y la evolución hacia una nueva condición “natural”, esta tiene bien poco que ver con las condiciones originales previas al inicio de los vertidos masivos. Desde el punto de vista estratigráfico, la agrupación de F7 y F8 forma la Unidad 4 (U4) (Fig. 4.6A).

## 4.2. La especiación del As y del S en el depósito submarino de relaves

### 4.2.1. Transformación de la arsenopirita y minerales asociados

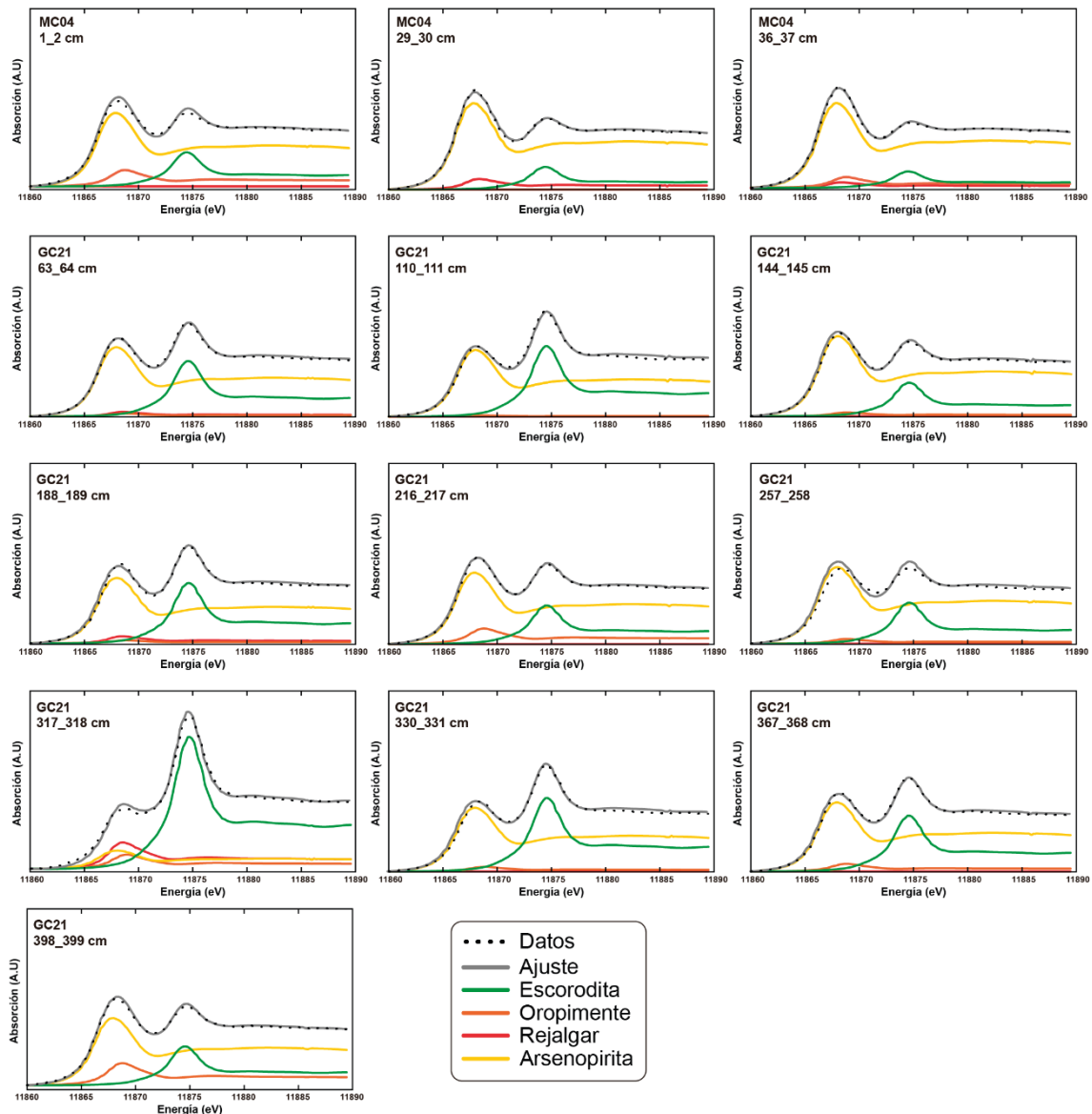
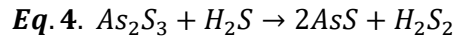
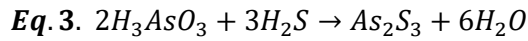
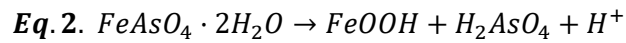
La explotación de grandes volúmenes de sulfuros a cielo abierto realizada en la Sierra Minera de Cartagena aportó las condiciones adecuadas para la oxidación de la arsenopirita (Dove y Rimstidt, 1985; O'Day et al., 2004; Kerr et al., 2018). Es bien sabido que la arsenopirita se oxida cuando se expone al aire, formando una capa submicrométrica conocida como “deslustre” y formada por Fe y As (Nesbitt et al., 1995; Corkhill y Vaughan, 2009; Diacomanolis et al., 2016). Cuando esta se expone al agua, el proceso de oxidación de la arsenopirita se acelera, dando lugar al desarrollo de una sobrecapa oxidada constituida principalmente por óxidos de As y sulfatos (Corkhill y Vaughan, 2009). En condiciones más ácidas, esta sobrecapa está formada por escorodita y cantidades menores de S elemental (Costa et al., 2002; Mikhlin y Tomashevich, 2005; Corkhill y Vaughan, 2009). Esta oxidación se produce siguiendo la siguiente ecuación (Eq.1):



El desarrollo de esta sobrecapa oxidada habría protegido a los granos de arsenopirita de la disolución durante el tratamiento mineral en la planta de flotación, permitiendo su acumulación en el lecho marino de la plataforma continental próxima a la bahía de Portmán (Craw et al., 2003; Corkhill y Vaughan, 2009). De hecho, los granos de arsenopirita en las muestras examinadas presentan los bodes afilados y caras planas, sin evidencias de corrosión química (Fig. 3.10), a pesar de haber estado bajo el agua durante más de 30 años. En consecuencia, cabe esperar que la arsenopirita perdure sin apenas alteración, tal y como se evidencia por su abundante presencia, y la de cantidades menores de escorodita encontrados apartir del análisis de la especiación del As (Fig. 3.17).

Si se produjese DAM (Fig. 1.15), el rejalgar y el oropimente podrían estar ya presentes en las menas minerales de la Sierra de Cartagena (O'Day et al., 2004; Kerr et al., 2018). Bajo esas condiciones, la termodinámica predice la formación de rejalgar y oropimente, los cuales sustituirán a la arsenopirita (Craw et al., 2003; Corkhill y Vaughan, 2009). Sin embargo, las evidencias disponibles sugieren que esto es poco probable, ya que el rejalgar y el oropimente se formarían como precipitados de tamaño micrométrico (Craw et al., 2003; Corkhill y Vaughan, 2009; Kerr et al., 2018). Sin embargo, si hubiesen estado presentes en las menas explotadas, ni el uno ni el otro habrían sobrevivido a las condiciones oxidantes y alcalinas imperantes durante su transporte y acumulación en el lecho marino frente a la bahía de Portmán. Por tanto, nuestra hipótesis para explicar la presencia de rejalgar y oropimente en los relaves submarinos es que ambos son de origen autigénico. La presencia de escorodita y su descomposición en un ambiente reductor (Eq. 2) proporcionaría el medio rico en As determinante de la precipitación de rejalgar y oropimente (Dove y Rimstidt, 1985; Nesbitt et al., 1995; Alam y McPhedran, 2019; Álvarez-Ayuso, 2021) (Eqs. 3 y 4). Este

punto de vista se respalda por la presencia simultánea de arsenopirita, escorodita, rejalgar y oropimente en las muestras de los testigos investigados, según demuestran los resultados de los análisis de la especiación del As (Figs. 3.17B y 4.7, y Tabla 4.2).



**Figura 4.7.** Resultados de los análisis de XANES de borde K del As en tres muestras del testigo MC04 y diez del testigo GC21. Los resultados se han obtenido mediante el ajuste de los espectros registrados con una combinación de estándares seleccionados para la arsenopirita (FeAsS), el rejalgar (AsS), el oropimente ( $As_2S_3$ ) y la escorodita ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ). Los valores de ajuste para un factor R del LCF de XANES de borde K resultantes se sitúan entre  $3,71 \times 10^{-4}$  a  $8,7 \times 10^{-3}$ . Los datos de XANES borde K del As y el espectro del ajuste LCF confirman que la arsenopirita es el principal mineral portador de As en casi todas las submuestras, seguido de la escorodita y, en menor medida, el rejalgar y el oropimente. Además, mientras que la presencia de la arsenopirita y la escorodita es continua a lo largo de los testigos, la distribución del rejalgar y el oropimente es desigual.

Testigo	Unidad estratigráfica	Profundidad en el testigo (cm)	Descripción de la unidad estratigráfica	Descripción de la muestra	As (mg·kg <sup>-1</sup> )	Posición del borde (eV)	Arsenopirita (%)	Rejalgar (%)	Oropimente (%)	Escorodita (%)
	4	1-2	Limos arenosos y arenas finas masivas, grises y negras, con signos de bioturbación.	Limos arenosos grises	266-438	11866,8	71,6	-	11,6	15,7
<b>MC04</b>	3	29-30		Limos oliva	200-349	11866,6	82,5	3,7	7,5	7,5
		36-37		Limos oliva	267-439	11866,6	84,1	7,2	-	10,4
		63-64		Limos laminados oliva	493-571	11866,7	72,1	2,8	1,8	23,4
		110-111		Limos laminados oliva	553-610	11866,9	69,4	-	0,8	29,8
		144-145	Arcillas, limos y arenas finas y medias), multicolores (oliva, naranja y grises), masivas a laminadas con secuencias granodecrecientes hacia arriba y otras estructuras sedimentarias. Algunas capas de arenas negras.	Limos arenosos laminados negros	486-561	11866,7	83,4	-	2,4	14,2
		188-189		Limos laminados oliva	418-590	11866,4	68,1	4,4	2,0	25,5
		216-217		Limos laminados oliva y naranja	441-665	11866,7	74,2	-	9,6	16,3
<b>GC21</b>	3	257-258		Arenas negras	212-271	11866,5	79,7	-	2,9	17,3
		317-318		Limos laminados naranja a oliva y limos arenosos negros	184-366	11866,8	19,1	16,2	8,9	55,7
		330-331		Limos laminados naranja a oliva y limos arenosos negros	270-318	11866,7	66,2	-	2,8	31,0
		367-368	Limos olivas laminados	588-967	11866,7	71,8	-	4,7	23,5	

**Tabla 4.2.** Muestras de los testigos de la bahía de Portmán analizadas en el sincrotrón ALBA y ajustes mostrando los espectros de referencia de compuestos estándar y las cantidades de las referencias seleccionadas que proporcionan el mejor ajuste para cada XANES de borde K del As expresado como una suma ponderada (factor-R).

#### 4.2.2. Biogeoquímica del As y del S

El ciclo biogeoquímico del S en depósitos marinos puede provocar cambios químicos y físicos en el As. En sedimentos marinos, la reducción de sulfato a sulfuro es una de las principales vías de mineralización de la materia orgánica, dirigida por la oxidación de la materia orgánica por bacterias sulfato reductoras (SRB), las cuales usan un amplio rango de metales y metaloides como aceptores de electrones (Moore et al., 1988; Le Pape et al., 2017; Jørgensen et al., 2019; Alam y McPhedran, 2019; Jørgensen, 2021). Las SRB utilizan moléculas orgánicas y el H<sub>2</sub> para reducir el sulfato a sulfuro (H<sub>2</sub>S), el cual se oxida gradualmente en los sedimentos donde pasa de nuevo a sulfato a través de diversas especies intermedias, como el S nativo (S<sup>0</sup>), los tiosulfatos (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y los sulfitos (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Jørgensen, 2021). Durante este proceso, el S reacciona formando sulfuros que precipitan y quedan enterrados en los depósitos marinos, como ilustra la formación de pirita autigénica (Fig. 3.9) (Moore et al., 1988; Schoonen, 2004; Jørgensen, 2021). Por tanto, la precipitación de sulfuros autigénicos puede convertirse en un sumidero importante de metales traza, con implicaciones muy relevantes sobre el destino del As en el medio ambiente (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Farquhar et al., 2002; Le Pape et al., 2017).

El impacto de la actividad de las SRB en el depósito submarino de relaves merece especial atención puesto que las SRB a menudo están involucradas en la formación de rejalgar y oropimente en residuos mineros ricos en As (Newman et al., 1997; O'Day et al., 2004a; Miot et al., 2009; Le Pape et al., 2017; Kerr et al., 2018; Sun et al., 2019). La especiación del S en nuestras muestras confirma la presencia simultánea de un abanico de compuestos de S orgánicos e inorgánicos (*cf. sección 3.4.5*), los cuales están habitualmente relacionados con la actividad de las SRB (Vairavamurthy et al., 1994; Lie et al., 1996; Jørgensen et al., 2019) (Fig. 3.18). El S elemental puede producirse por la oxidación de sulfuros por parte de las SRB con la finalidad de almacenar energía (Vairavamurthy et al., 1994; Jørgensen et al., 2019; Jørgensen, 2021). Los compuestos orgánicos reducidos del S, como los tioles, generalmente se forman por procesos de asimilación reductiva de sulfatos por parte de las SRB. Estos compuestos tienen una relevancia especial, dado que tienen una alta afinidad con el As y se cree que están involucrados en su reducción (Newman et al., 1997; Miot et al., 2009; Le Pape et al., 2017). La presencia de compuestos orgánicos del S más oxidados, como los sulfonatos y los sulfóxidos, resultaría del atrapamiento de fibras vegetales y otros restos orgánicos procedentes de las frondosas praderas de fanerógamas que en tiempos recubrieron el lecho marino del área de estudio (Vairavamurthy et al., 1994; Kertesz, 2000; Oyarzun et al., 2013; Manteca et al., 2014; Jørgensen et al., 2019; Baza-Varas et al., 2022; Peřestá et al., 2022). La presencia de sulfonatos es particularmente llamativa ya que proporcionan S, C y energía necesarios para el metabolismo de las SRB (Vairavamurthy et al., 1994; Lie et al., 1996; Ruiz et al., 2015; Jørgensen, 2021; Peřestá et al., 2022).

Por tanto, la presencia simultánea de compuestos orgánicos del S y de sulfuros de As respalda la formación de rejalgar y oropimente autigénicos asociada a la actividad de las SRB en los relaves submarinos de



Portmán (Vairavamurthy et al., 1994; Lie et al., 1996; Kertesz, 2000). Esta hipótesis encaja con la presencia obvia (y medida) de materia orgánica en los depósitos investigados, incluyendo restos vegetales y manchas e intervalos oscuros muy característicos (en U1 y U2, sobre todo; Fig. 3.4 y Tabla 4.1), lo cual define un ambiente muy favorable para la actividad de las SRB (Rodríguez-freire et al., 2016; Drahota et al., 2017; Kerr et al., 2018; Alam y McPhedran, 2019; Baza-Varas et al., 2022). El rejalgarr y el oropimente estarían formados por partículas diminutas diseminadas, estables en las condiciones reductoras del depósito submarino de relaves de Portmán, como confirman los valores de pH próximos a 6 medidos en sus aguas intersticiales (Newman et al., 1997; Le Pape et al., 2017; Kerr et al., 2018; Alam y McPhedran, 2019). La precipitación de partículas diminutas (submicrométricas) de rejalgarr y oropimente por parte de las SRB ha sido propuesta como un mecanismo eficaz de eliminación del As en aguas altamente contaminadas y en relaves mineros (Gadd, 2010; Briones-Gallardo et al., 2017; Drahota et al., 2017; Le Pape et al., 2017; Kerr et al., 2018).

### **4.3. Desarrollo del depósito submarino y consecuencias medioambientales**

#### **4.3.1. Tasa de sedimentación**

Los límites inferiores y superiores de los depósitos resultantes de la etapa de vertido se han podido caracterizar con fiabilidad, siendo además su cronología bien conocida. Gracias a ello se han podido calcular las tasas de sedimentación en distintas ubicaciones. En los testigos de sedimento, la base de los depósitos de relaves corresponde a la base de la U2, que representa la etapa más inicial de los vertidos, mientras que su techo se puede situar en el límite superior de la U3, o bien en el límite superior de la secuencia estratigráfica, es decir, en el lecho marino actual, si consideramos que la U4 está dominada por materiales re TRABAJADOS de los propios relaves (U3).

La base de la U2 solo se puede observar en los testigos obtenidos donde la acumulación ulterior de materiales es suficientemente delgada. Dicho de otro modo, allí donde el espesor de los relaves es mayor que la capacidad de penetración del sacatestigos de gravedad (5 m ; cf. sección 2.1) no se ha podido alcanzar la base de los mismos. La Figura 4.6B, cuya proyección es similar a la de Manteca et al. (2014), muestra que los espesores máximos de relaves deben estar situados debajo de la moderna línea de costa o a poca distancia de la misma, sea en tierra o en mar. Así, resulta si se traza una línea imaginaria desde los testigos más distales que cortan la base de los relaves, hasta la línea de costa de hoy en día teniendo en cuenta la batimetría actual (Fig. 1.13).

Se puede inferir que el depósito submarino de relaves forma un prisma costero progradante que se acuña hacia tierra y hacia mar desde la localización aproximada de la línea de costa actual, donde se darían sus mayores espesores (Fig. 4.6B). Se puede estimar así un espesor máximo de los relaves entre 17-21 m en

el sector submarino cercano a la costa, a menos de 10 m de profundidad de agua, valor ligeramente superior a la que se podría derivar de la sección de Manteca et al. (2014). Otros depósitos costeros de relaves mineros presentan geometrías semejantes, como los de las minas *Black Angel* en Groenlandia, y *Lihir*, en Papúa Nueva Guinea (Fig. 1.8). En *Black Angel* los relaves alcanzan unos 20 m de espesor en sectores proximales, adelgazándose hasta 20 cm en las zonas más distales. En la mina *Lihir* el espesor máximo es del orden de 500 m, adelgazándose progresivamente a medida que aumenta la distancia al depocentro, de modo que a 20 km de distancia del mismo el grosor es de unos pocos centímetros (Morello et al., 2016). Aparte de la cercanía al punto principal de descarga y de la eficiencia de los procesos que intervinieron en la dispersión de los residuos, la topografía del lecho marino debió favorecer engrosamientos locales en las depresiones preexistentes y adelgazamientos locales sobre los relieves positivos, como las crestas rocosas de orientación NO-SE de la plataforma interna y los sectores de escasa profundidad frente a la costa rocosa situada al este de la bahía (Fig. 1.13). En la Tabla 4.3 se resumen las tasas de sedimentación estimadas a partir de la información obtenida de los testigos investigados y de la proyección geométrica de la variación de los espesores de los relaves.

Asumiendo un cierto margen de error en las reconstrucciones, es evidente que las tasas de sedimentación disminuyen notablemente a medida que aumenta la distancia al punto principal de vertido en la costa (Fig. 4.8 y Tabla 4.3), desde tasas probablemente superiores al medio  $m \cdot a^{-1}$  en posiciones intermedias ( $\geq 12,68$   $cm \cdot a^{-1}$  a 24 m de profundidad y 480 m DPP en el testigo GC21), y de pocos  $cm \cdot a^{-1}$  o incluso menos de 1  $cm \cdot a^{-1}$  (0,38  $cm \cdot a^{-1}$  a 53 m de profundidad y 2.964 m DDP en el testigo GC53) en las posiciones más distales.

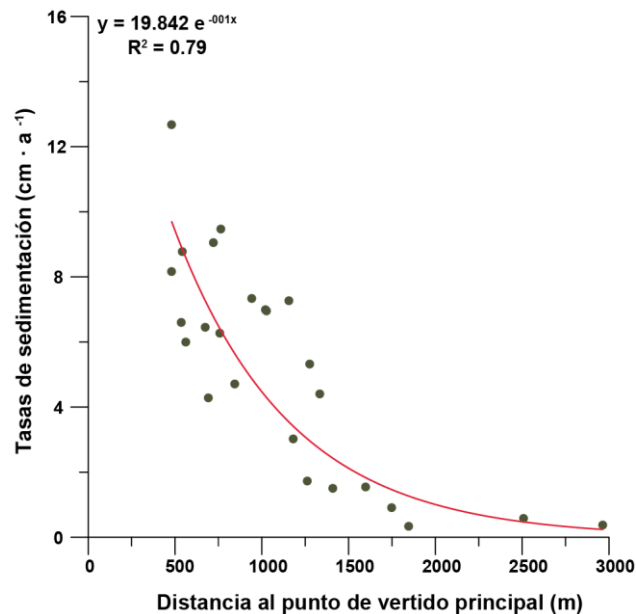
Las tasas de sedimentación en este tipo de depósitos no abundan en la literatura científica o no cubren la totalidad de su extensión desde los sectores proximales a los más distales. En algunos casos, las tasa obtenidas son mucho menores que las calculadas para la bahía de Portmán. Así, en la mina *Black Angel* en Groenlandia, las tasas de sedimentación se sitúan entre 0,16 y 1,14  $cm \cdot a^{-1}$  (Elberling et al., 2003), o en Repparfjorden, en Noruega, varían entre 0,07 a 0,43  $cm \cdot a^{-1}$  (Sternal et al., 2017). En cambio, en la mina Misima de Papúa Nueva Guinea, las tasas de sedimentación oscilan entre 10  $m \cdot a^{-1}$  y 1-2  $cm \cdot a^{-1}$  (Jones y Ellis, 1995). Conocer las tasas de sedimentación en las acumulaciones submarinas de relaves mineros, especialmente dónde son realmente elevadas, es una cuestión altamente relevante, no solo en relación con la capacidad de respuesta de las comunidades bentónicas y su eventual enterramiento, sino también porque la hipersedimentación puede provocar sobrepresiones en la propia pila de relaves y, consecuentemente, migración y escape de fluidos, deformaciones y fallas gravitacionales favorecedoras de procesos de desestabilización resedimentación como los descritos en Fraenfjorden (Hustadmarmor AS) (B. Burd et al., 2000; Baeten et al., 2020) o en Stjernsundet (Lillebukt, Sibelco Nordic Stjernoy) (Bøe et al., 2018) (Fig. 1.8 y Tabla 1.2).

	Profundidad (m)		Espesor de los relaves inferido (m)			Tasas de sedimentación estimadas (cm·a <sup>-1</sup> )		
	0 – 10		21 – 17			63 – 51		
	10 – 20		17 – 10			51 – 30		
Testigo	Prof. (m)	DPP (m)	ER U3 (cm)	ER U2+U3 (cm)	ER U2+U3+U4 (cm)	TS U3 (cm·a <sup>-1</sup> )/33	TS U2+U3 (cm·a <sup>-1</sup> )/33	TS U2+U3+U4 (cm·a <sup>-1</sup> )/61
GC21	24	480	418,3	-	*	≥ 12,68	-	*
GC61	23	480	269,4	-	*	≥ 8,16	-	*
GC55	27	536	217,8	-	237,7	≥ 6,60	-	3,90
GC14	27	542	289,6	-	295,7	≥ 8,78	-	4,85
GC13	26	562	197,9	-	213,2	≥ 6,00	-	3,50
GC10	33	674	212,9	-	225,3	≥ 6,45	-	3,69
GC40	33	692	141,3	-	167,3	≥ 4,28	-	2,74
GC12	26	721	298,7	-	317,6	≥ 9,05	-	5,21
GC44	34	758	206,9	-	231,5	≥ 6,27	-	3,80
GC08	35	764	312,5	-	322,6	≥ 9,47	-	5,29
GC60	36	844	155,4	192,0	217,3	4,71	5,82	3,56
GC19	39	942	242,1	255,1	286,3	7,34	7,73	4,69
GC16	42	1.021	230,7	-	252,7	≥ 6,99	-	4,14
GC30	38	1.027	229,5	246,3	254,3	6,95	7,46	4,17
GC22	37	1.156	239,8	-	252,5	≥ 7,27	-	4,14
GC07	42	1.181	99,7	119,5	129,2	3,02	3,62	2,12
GC17	39	1.262	57,0	88,7	99,2	1,73	2,69	1,63
GC09	42	1.276	175,6	183,5	200,9	5,32	5,56	3,29
GC45	41	1.334	145,3	199,1	209,6	4,40	6,03	3,44
GC05	42	1.409	49,6	90,6	103,3	1,50	2,75	1,69
GC18	43	1.598	51,0	57,2	71,0	1,55	1,73	1,16
GC20	42	1.748	30,0	-	40,3	0,91	-	0,66
GC27	36	1.846	11,1	22,9	42,2	0,34	0,69	0,69
GC52	53	2.508	19,1	26,1	*	0,58	0,79	*
GC53	53	2.964	12,4	-	*	0,38	-	*

**Tabla 4.3.** Espesores (ER) y tasas de sedimentación (TS) de los relaves submarinos de la bahía de Portmán, estimados a partir de la reconstrucción geométrica del depósito y teniendo asimismo en cuenta el espesor de la U3 y, alternativamente, de las sumas de los espesores de U2+U3 y de U2+U3+U4, contando 33 años (1957-1990) para los dos primeros cálculos, y 61 años (1957-2018, fecha de la campaña) para el tercer cálculo. Los testigos de gravedad están ordenados en función de la profundidad de agua en el punto de muestreo y de la lejanía a la lista de costa. Prof.: profundidad. DPP: distancia al punto principal de vertido. Los guiones (-) indican que la U2 no existe en ese testigo. Los asteriscos (\*) indican que la U2 y la U4 no existen en ese testigo. En los testigos donde la base de la U3 no se ha alcanzado, las tasas de sedimentación son estimaciones de mínimos, circunstancia que expresamos mediante el símbolo “≥”.

Las tasas de sedimentación de los relaves de la bahía de Portmán son especialmente elevadas en comparación con las tasas registradas en ambientes costeros naturales, incluyendo prodeltas modernos donde las tasas son del orden de varias decenas a unas pocas decenas de cm·a<sup>-1</sup> (Bhattacharya et al., 2006), incluyendo a los que se hallan frente a las desembocaduras de los ríos de alta descarga, como el río Amarillo en China (Zhou et al., 2016). Al igual que en la bahía de Portmán, en esos ambientes costeros naturales las tasas de sedimentación disminuyen en función de la distancia al punto de entrada de los materiales (Fig. 4.8) como ilustra el caos de un lóbulo deltaico que comenzó a desarrollarse en 1976 frente a una nueva desembocadura del río Amarillo, donde las tasas de sedimentación oscilan entre 5 y 18,6 cm·a<sup>-1</sup> en el frente deltaico y 2 cm·a<sup>-1</sup> en la base del prodelta (Zhou et al., 2016). Solo en ríos con descargas especialmente elevadas dan tasas de sedimentación equivalentes, o incluso mayores que las más altas

resultantes de descargas masivas de relaves mineros, a veces a grandes distancias del punto de entrada de los materiales. Por ejemplo, a 250 km de distancia de la desembocadura del río Amazonas se han medido tasas de sedimentación de más de  $10 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$  (Kuehl et al., 1986, 1996). También se han medido tasas de sedimentación muy altas en algunos cañones submarinos, como en el cañón alimentado por el río Sepik en Papúa Nueva Guinea donde se obtuvieron valores de  $0,2 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$ , o  $76 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ , asumiendo sedimentación constante (Walsh y Nittrouer, 2003).



**Figura 4.8.** Variación de las tasas de sedimentación de los relaves mineros que forman la Unidad 3 en función de la distancia al punto principal de vertido. Para mayores detalles, véase el texto principal.

#### 4.3.2. Impacto físico sobre las comunidades bentónicas

La gran cantidad de fibras vegetales y de fragmentos de conchas y otros bioclastos encontrada en U1 y U2 (Fig. 3.4), junto a otras evidencias mencionadas en apartados anteriores, testifican la desaparición por asfixia y enterramiento de las praderas de *P. oceanica* existentes en el área de estudio antes de los vertidos masivos (cf. secciones 1.2.4 y 4.1.3). Según la ficha de Hábitats de Interés Comunitario de España (Cód. 1120\*, MITECO), las praderas de *Posidonia* constituyen la etapa más madura de la sucesión del fondo marino en los rangos de profundidades y las condiciones ambientales correspondientes. El entramado de rizomas y el efecto amortiguador de la energía del medio que ejercen las propias plantas de *Posidonia*, estabilizan el sedimento, confiriendo así protección al litoral frente a la erosión marina. Debido a su lento crecimiento, esta especie necesita siglos para formar verdaderas praderas. Además, se trata de formaciones de gran importancia para la biodiversidad, puesto que acogen grupos de organismos muy diversos (peces, crustáceos, equinodermos, estrellas de mar, gasterópodos, bivalvos, y muchos otros), hasta un total de más de 400 especies de plantas y 1.000 de animales

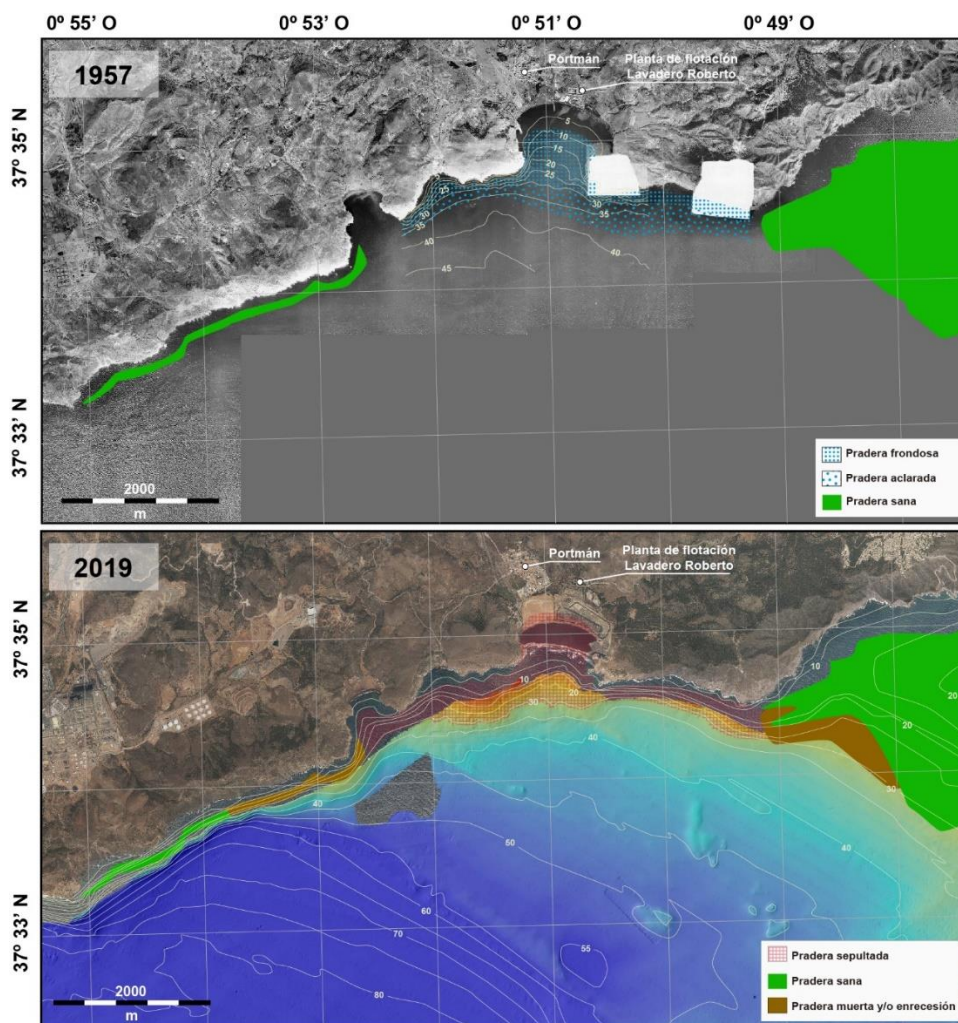
(<https://atlasposidonia.com/es/inicio/>). Son también lugar de cría y refugio para numerosas especies, incluidas algunas de interés comercial.

La degradación, la asfixia y el posterior enterramiento de los hábitats bentónicos se produjo al ritmo de la expansión de los relaves mineros desde los diferentes puntos de entrada al mar y de su acumulación subsiguiente sobre el lecho marino, iniciadas en los sectores más próximos a la línea de costa de 1957, desde donde fueron avanzando gradualmente hacia sectores más alejados. Por tanto, la degradación, la asfixia y el enterramiento progresaron como una ola expansiva impulsada a nivel de fondo por los flujos hiperpícnicos de relaves. Las partículas más finas de los relaves también se expandieron mediante flujos hipopícnicos, o plumas de sedimento (*cf. sección 4.1.3*), que tienen mayor capacidad de expansión y, consecuentemente, de afectación a las comunidades marinas en áreas más extensas, incluyendo *P. oceanica* (*cf. sección 4.3.2*). De hecho, dentro de la Región de Murcia, es precisamente el tramo de costa comprendido entre la bahía de Portmán y la ciudad de Cartagena, al oeste, donde las praderas de *Posidonia* están menos desarrolladas, más en recesión o muertas (Fig. 4.9) (Ruiz et al., 2015). Mientras que la liberación de metales desde las partículas en suspensión está perfectamente ilustrada por Bourrin et al. (2021), tras la realización de un experimento de resuspensión de los relaves en 2014, los efectos nocivos sobre los organismos quedaron acreditados en el marco del mismo experimento en Mestre et al. (2017). Además de la *Posidonia*, el cambio repentino en las condiciones ambientales resultante del inicio de la descarga masiva de relaves mineros en la bahía de Portmán debe haber afectado a otras comunidades bentónicas típicas de la plataforma interna del mar Mediterráneo occidental (Canals y Ballesteros, 1997; Cebrián et al., 2000). Sin embargo, no se han hallado evidencia de tales impactos adicionales en los testigos investigados, posiblemente por falta de una atención específica.

Como se ha mencionado anteriormente, si bien las praderas de *P. oceanica* brindan un número muy relevante de servicios ecosistémicos (Sanchez-Vidal et al., 2021 y referencias incluidas), las mismas han ido disminuyendo en el mar Mediterráneo en términos de extensión, cobertura y densidad de brotes, al menos entre 1.842 y 2.009, según varios autores (Marbà et al., 2014; Telesca et al., 2015). En la Región de Murcia, se ha estimado que en las últimas décadas se han perdido en torno a 7,7 km<sup>2</sup> de praderas, 2,75 km<sup>2</sup> (36%) de los cuales en la plataforma situada frente a la bahía de Portmán (Ruiz et al., 2015; Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor, 2017). Aparte de situaciones como la de Portmán, más excepcionales, es común encontrar extensiones de antiguas praderas actualmente ocupadas por rizomas de *P. oceanica* muertos en diversos lugares del mar Mediterráneo español como, por ejemplo, al sur de la ciudad de Barcelona, donde no obstante se han observado signos de recuperación (Canals et al., 2020). Las causas del mal estado de las praderas son múltiples, entre ellas la disminución de la penetración de la luz por el aumento de la turbidez del agua (más partículas en suspensión), la contaminación química del agua —que también se ha dado y se da en la bahía de Portmán y lugares próximos—, pero también por

efecto de artes de pesca destructivas y de grandes tormentas costeras (Alcoverro et al., 2020 y referencias incluidas).

30 años después del cese de los vertidos, no hay evidencias de recuperación de los hábitats y especies bentónicos, según se ha podido observar mediante inmersiones con un vehículo subacuático operado remotamente (ROV). Por tanto, el ecosistema de la zona directamente afectada por los vertidos y, muy probablemente las áreas cercanas, han experimentado un verdadero y dramático cambio, quizás irreversible. La reaparición de *P. oceanica* en un futuro próximo es muy improbable atendiendo a la naturaleza del lecho marino y a las condiciones ambientales post-vertidos. En todo caso, valdría efectuar un seguimiento ambiental integral del medio marino.



**Figura 4.9.** Comparación de la extensión y el estado de la pradera de *Posidonia oceanica* al inicio de los vertidos (1957) y en la actualidad (2019). Batimetría de 1957 cedida por Juan Manuel Ruiz (IEO/CSIC). Información sobre el estado actual de la *P. oceanica* extraída de Ruiz et al., (2015) y del visor del Sistema de Información Oceanográfico de la Región de Murcia, capa Comunidades Marinas. Fotografías de tierra obtenidas del vuelo AMS-56, de 1.956, y del PNOA, de 2.019 (Tabla 2.2). Los recuadros blancos en la imagen de 1957 son áreas ocultas en la fotografía aérea. El polígono gris en la imagen de 2019 está ocupado por instalaciones de acuicultura (Figs. 1.13 y 2.4).

### 4.3.3. Toxicidad del As

Los ambientes submarinos han sido considerados buenos lugares de almacenamiento de relaves (cf. sección 1.1.5) debido, entre otras razones, a sus condiciones anóxicas (Smedley y Kinniburgh, 2002; Ramirez-Ilodra et al., 2022). Uno de los contaminantes más peligroso es el As, un metaloide natural común en el medio ambiente (Alam y McPhedran, 2019; Mandal y Suzuki, 2022). El As puro ( $\text{As}^0$ ) no destaca por su toxicidad, pero en algunos estados de oxidación este elemento sí puede ser altamente tóxico (García-Salgado, 2013). El As forma compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo estos últimos los de mayor abundancia en la naturaleza. En ellos se presenta principalmente como  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$  (Tchounwou et al., 2012; García-Salgado, 2013; Álvarez-Ayuso, 2021). El  $\text{As}^{+3}$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3$ ) predomina en ambientes reductores, mientras que el  $\text{As}^{+5}$  (arseniato,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^-$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) lo hace en ambientes oxidantes (Mandal y Suzuki, 2022). En los ecosistemas marinos, el  $\text{As}^{+3}$  es más móvil y tóxico que el  $\text{As}^{+5}$  (Smedley y Kinniburgh, 2002; Gbaruko et al., 2008; Mandal y Suzuki, 2022) debido a que es capaz de interferir con las funciones enzimáticas esenciales y en procesos de transcripción celulares, provocando así multitud de efectos adversos en organismos y sobre la salud humana (García-Salgado, 2013). La especiación del As en el depósito de relaves de Portmán está afectada por procesos biogeoquímicos que involucran al S (Nesbitt et al., 1995; Neff, 1997; Gbaruko et al., 2008).

Mientras que las concentraciones de As en suelos no contaminados normalmente oscilan entre 1 y 40  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Neff, 1997; Mandal y Suzuki, 2022), su concentración en el depósito de relaves de la bahía de Portmán alcanza valores ciertamente preocupantes, de hasta 2.775  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Tabla 4.1; Baza-Varas et al., 2022). Comprender la biodisponibilidad del As en el depósito submarino de relaves de Portmán – y en depósitos similares a nivel mundial - es, por tanto, de suma importancia (Martínez-Gómez et al., 2012; García-Lorenzo et al., 2014; Mestre et al., 2017). Las tecnologías de remediación se basan en cambiar el estado de oxidación del As de una forma a otra, o en convertirlo en compuestos insolubles que precipitan a partir del agua de mar (Le Pape et al., 2017; Alam y McPhedran, 2019). Además, las técnicas y propuestas de remediación del As más modernas están orientadas preferentemente hacia las fases minerales portadoras de As más inestables, como los arseniatos férricos amorfos, y a su meteorización (Paktunc y Bruggeman, 2010; Wang et al., 2019; Álvarez-Ayuso, 2021). Sin embargo, nunca se ha empleado ninguna técnica de eliminación o de estabilización química del As en la planta de flotación de la bahía de Portmán, hecho que realza la importancia de conocer el estado y el comportamiento del As en este contexto.

Nuestros datos (Fig. 4.10) revelan que la arsenopirita de los relaves está parcialmente oxidada (Craw et al., 2003; Oyarzun et al., 2013; Manteca et al., 2014), lo que implica el desarrollo de una sobrecapa protectora oxidada de escorodita, mineral muy estable con alto contenido en As (Wang et al., 2019), que evita la disolución de la arsenopirita. Sin embargo, esta sobrecapa puede disolverse en las condiciones más reductoras del interior de los relaves, liberando  $\text{As}^{+5}$  el cual posteriormente y en presencia de materia

orgánica, se reduciría a  $As^{+2}$  y  $As^{+3}$ , y reaccionaría con el anión sulfuro gracias a la intermediación de las SRB. La inmovilización del As en forma de rejalgar y oropimente autigénicos conduciría a la eliminación masiva de As en respuesta a la inmovilización del altamente tóxico  $As^{+3}$  por la actividad de las SRB (Drahota et al., 2017; Le Pape et al., 2017; Jørgensen et al., 2019; Eberle et al., 2020; Falteisek et al., 2020; Jørgensen, 2021; Peřestá et al., 2022). Sin embargo, la precipitación, la estabilidad y la absorción del rejalgar y el oropimente autigénicos deberían ser investigadas más a fondo para evaluar y predecir mejor las tasas de precipitación y la movilidad del As en los relaves submarinos de Portmán y en otros lugares. Cabe destacar que esta es la primera vez en que se han hallado sulfonatos en relaves mineros en condiciones submarinas, lo que abre nuevas perspectivas sobre el ciclo biogeoquímico del S en ambientes marinos contaminados por metales pesados y metaloides (Vairavamurthy et al., 1994).

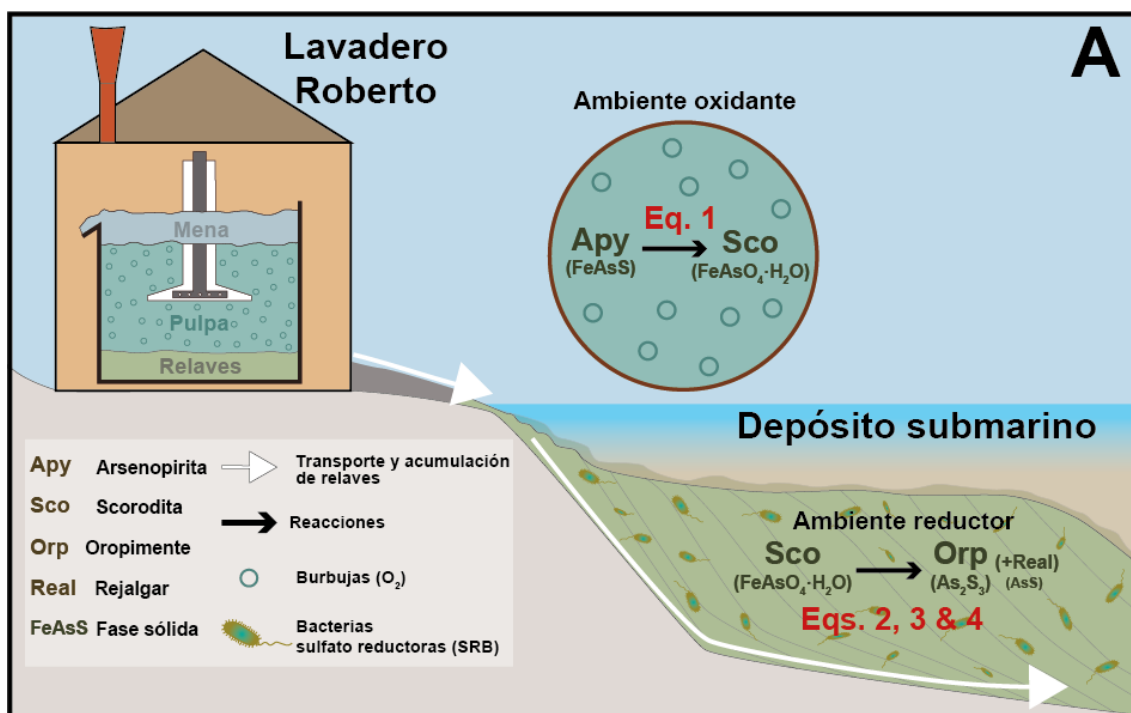


Figura 4.10. Esquema sintético del proceso de atrapamiento del As en fases minerales en el que se ilustran todas las etapas y procesos a los que se someten las fases minerales portadoras de As con las ecuaciones correspondientes. Eq., Eqs.: ecuación, ecuaciones (cf. sección 4.2.1).

La catástrofe ambiental ocurrida en la zona costera de Portmán y en la plataforma continental próxima importantes es extremadamente grave y con toda probabilidad también afecta lugares más alejados, aunque en grado menor (Fig. 2.4; cf. sección 4.1.3). Con todo, del estudio del depósito de relaves de Portmán se derivan lecciones útiles para no incurrir en los mismos errores ni aplicar las mismas prácticas cuando de relaves con altos contenidos de As en ambientes marinos se trate. Hay también enseñanzas relevantes para eventuales labores de remediación, incluyen la no actuación, actuaciones “blandas” o el sellado. De ningún modo debe interpretarse estas consideraciones como una relativización de este desastre medioambiental, sino como una llamada a anteponer el principio precautorio y el conocimiento ante situaciones semejantes en el futuro, aplicando siempre de manera estricta la legislación vigente.



#### **4.3.4. Modelo deposicional integrado**

Los resultados obtenidos, y las interpretaciones y discusiones hasta aquí planteadas, permiten proponer un modelo conceptual sobre el desarrollo de la plataforma continental interna de la bahía de Portmán desde la etapa de condiciones naturales previas al inicio de los vertidos hasta el momento presente (Fig. 4.11). Este modelo conceptual comprende, por tanto, los últimos 100 años de historia de la bahía de Portmán.

Antes de los vertidos las condiciones ambientales dominantes eran las propias de una plataforma interna poco profunda con sedimentación predominantemente carbonatada de clima templado. El fondo marino estaba cubierto por extensas praderas de *P. oceanica* que sostenían un ecosistema muy diverso, semejante al de otras áreas cercanas (Canals y Ballesteros, 1997; Cebrián et al., 2000). Sin embargo, años antes del inicio del vertido masivo de relaves ya se producían descargas relativamente menores en diversos puntos a lo largo de la costa mediante una tubería corta desde el “Lavadero Roberto” o aprovechando un cauce natural que permanecía seco la mayor parte del tiempo (Fig. 3.1A y 3.2A). Esta etapa está representada por la F1 y la U1 e ilustrada en la Figura 4.11A.

El vertido de relaves entre 1957 y 1961, que se sumó a los modestos volúmenes de épocas anteriores, condujo a la primera etapa de relleno de la bahía de Portmán, en que las plumas de material en suspensión eran moneda corriente (Fig. 3.2). Esta situación provocó la asfixia y los inicios de enterramiento de las extensas praderas de *Posidonia* de la zona, junto con la formación de la unidad de transición U2 (Fig. 4.11B). Comenzó así un cambio mayúsculo de régimen sedimentario. El periodo de formación de U2 marca un aumento de los metales pesados en los depósitos que se estaban formando (Tabla 4.1), con la llegada de cargas de partículas contaminadas hasta por lo menos 2,5 km de distancia desde los puntos de entrada localizados en la costa. La homogeneidad relativa de las propiedades físicas, similares a las de los sedimentos naturales, junto con un contenido significativo del elemento geogénico Zr, indica que la “firma natural” de la sedimentación se conservó parcialmente. El transporte de partículas lejos de la costa se debía principalmente a la dispersión de plumas de partículas en suspensión (flujos hipopícnicos). En esta etapa, las contribuciones por flujos hiperpícnicos solo alcanzarían los sectores menos profundos, como indica el tamaño de grano. Esta fue una etapa en la que las comunidades bentónicas naturales, entre las que se incluyen las praderas de *P. oceanica*, tuvieron que hacer frente a tasas de sedimentación cada vez mayores para sobrevivir.

El emplazamiento de la tubería en los pequeños acantilados situados a poniente de la bahía (Fig. 3.1B-F) se produjo sobre el año 1961, y dio lugar al inicio del periodo más intenso de vertido de relaves en la costa y la plataforma interna frente a la bahía. Este periodo se prolongó hasta 1990, cuando finalizaron los vertidos después de poco más de tres décadas. Dio lugar al enterramiento completo del lecho marino natural y al desarrollo de un potente prisma litoral de relaves formado por la asociación de facies comprendida en la

unidad estratigráfica U3 (Fig. 4.6). Localmente, las tasas de sedimentación alcanzaron máximos de más de medio metro por año en las cercanías de la costa moderna, que es donde U3 adquiere sus mayores potencias, disminuyendo progresivamente tanto hacia tierra como hacia el mar (Fig. 4.6 y Tabla 4.3). Unas tasas de sedimentación tan elevadas, al menos localmente, así como las estructuras de deformación observadas a pequeña escala en los testigos analizados (Fig. 4.4), apuntan a una probable deformación de mayor escala dentro del depósito como mecanismo de atenuación de la sobrecarga generada. El carácter antrópico de esta unidad se pone de manifiesto por su mineralogía y por los altos valores de los indicadores antropogénicos (Tabla 4.1 y Anexos 2 y 5).

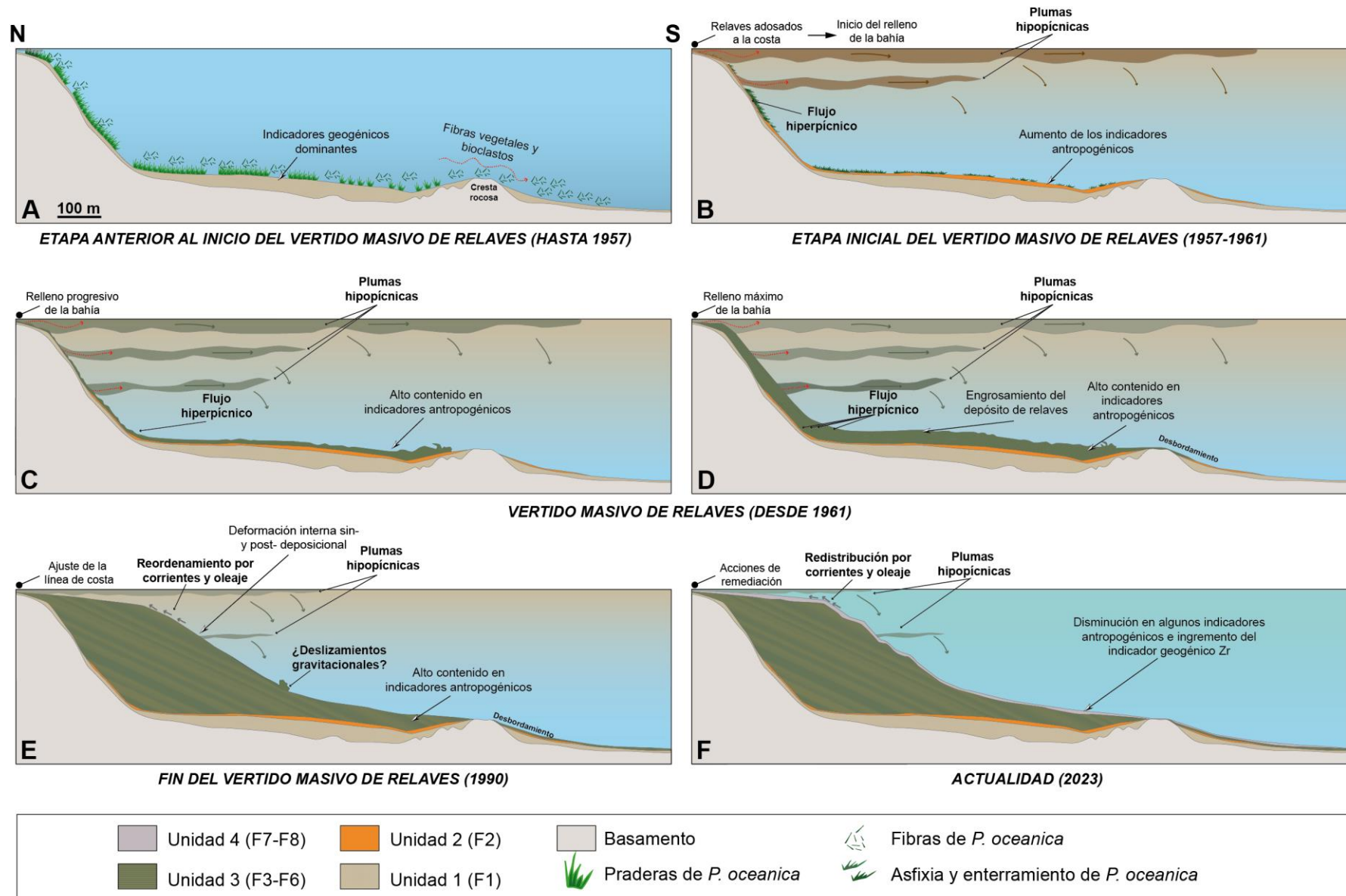
La U3 se formó por una combinación de flujos hipopícnicos e hiperpícnicos (Fig. 4.11C). Esto se evidencia por la presencia de estructuras de transporte tractivas (F3 y F4) en comparación con otras facies más homogéneas (F5). También la presencia de arenas es indicativa ya que, según la segregación natural de los tamaños de grano, los materiales o sedimentos más gruesos tienden a quedarse en lugares más próximos al punto de entrada de los aportes como, por ejemplo, las arenas negras de la actual parte emergida del depósito. Los picos de la MS y la GD también están asociados a estas arenas negras. Composicionalmente están formadas por minerales ricos en Fe muy densos, como la magnetita ( $5,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), la pirita ( $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y la siderita ( $3,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Los granos pesados de estos minerales no pueden ser transportados mediante plumas de partículas en suspensión, puesto que la densidad del agua marina es  $1,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Más allá de las capas de arenas negras, los depósitos de relaves presentan una GD variable, entre  $1,5\text{-}2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , aunque centrada en torno a  $1,7\text{-}2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tabla 4.1). Esto no impide que una parte de las partículas sea transportada por flotación gracias a procesos que aumentan la flotabilidad, como la floculación o la agregación. En todo caso, el conjunto de propiedades de los materiales de U3 refuerza la idea del predominio del transporte hiperpícnico de fondo.

Consideramos que las dos crestas rocosas rectilíneas de la plataforma interna frente a la bahía de Portmán (Fig. 2.4) podrían haber actuado como barreras naturales que impidieron una mayor dispersión de los relaves sobre el lecho marino. Sin embargo, este efecto barrera no habría sido completo, ya que la U3 (F6) también se observa en testigos situados más allá del área de acumulación principal, como en GC52 (Fig. 4.1), el GC53 o el GC27 (Anexo 5). Por lo tanto se interpreta que se ha producido un desbordamiento, representado por la F6 (Fig. 4.11D). En resumen, la dispersión por el fondo de los relaves en la bahía de Portmán estuvo restringida topográficamente por dos elementos principales. El primero es la línea de costa natural, y el segundo las dos crestas rocosas paralelas orientadas NO-SE y localizadas al NE y al SO del área de acumulación principal (Fig. 2.4). Además de evitar una mayor dispersión, también es probable que estas crestas rocosas ayuden a mitigar la deformación interna de la pila de relaves por un cierto efecto de calzado y sostén de la propia pila. De hecho, la presencia de constricciones topográficas naturales en lugares de acumulación de relaves son bastante comunes, como se ha observado en ríos, lagos, fiordos,

bahías poco profundas y también ambientes de aguas profundas como los cañones submarinos (Hay, 1981; Ellis et al., 1995; Berkun, 2005; Bøe et al., 2018).

Después de 1990 y hasta la actualidad, sólo se han producido aportes menores de sedimentos desde la zona costera, que incluye los procedentes de descargas puntuales de ramblas y barrancos locales, de la erosión de la línea de costa (relaves incluidos), y del retrabajamiento de la parte superior del depósito por el oleaje y las corrientes costeras (Fig. 4.11E y F). También se ha seguido observando plumas de partículas en suspensión que redistribuyen y dispersan las partículas más finas hacia áreas más o menos lejanas (Figs. 3.1 y 3.2), sobre todo durante episodios de lluvias torrenciales y de tempestades de mar. El resultado ha sido la formación de la unidad estratigráfica superior, la U4, que marca una renaturalización incipiente, evidenciada por la presencia de bioturbaciones, las cuales son inexistentes en U3. La transición hacia un “nuevo estado”, con una recuperación más o menos amplia de condiciones naturales, ha sido observada en otros lugares afectados por vertidos mineros, si bien con hábitats y especies distintos de los originales (Kline y Stekoll, 2001; Burd, 2002; Gollner et al., 2017; Trannum et al., 2019, 2020; Ramirez-Llodra et al., 2022). Es probable que los flujos hipopícnicos continúen desempeñando un papel importante en el desarrollo de la U4, posiblemente con algún flujo hiperpícnico ocasional. Los registros del indicador geogénico Zr, con valores más altos que en la unidad infrayacente U3, apoyan la idea de un cierto retorno hacia condiciones “más naturales”. Sin embargo, no se han encontrado ni fibras vegetales ni fragmentos de conchas u otros bioclastos, lo que indica que los organismos de los que proceden siguen estando ausentes, y que la vuelta a las condiciones naturales iniciales, como las registradas en la U1, está todavía muy lejos de ocurrir, si es que llega a producirse.

**Figura 4.11.** Modelo deposicional integrado ilustrativo de la evolución de la plataforma continental interna (A-F) durante los últimos 100 años (desde antes de 1957 hasta 2023). La dimensión vertical no está a escala.





# CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

---

**Conclusiones principales y consecución de objetivos**

**Sugerencias para el futuro**



## 5.1. Conclusiones principales y consecución de objetivos

La investigación llevada a cabo en el marco de esta tesis doctoral se centra en la caracterización de los materiales y en establecer la evolución temporal del depósito de residuos mineros de la bahía de Portmán. Partiendo de un enfoque multidisciplinario, los resultados alcanzados tienen, además, interés científico, relevancia desde el punto de vista socioeconómico, en tanto que aportan información detallada potencialmente útil en la toma de decisiones acerca de posibles actuaciones de remediación que afecten a la extensión submarina del depósito. En este sentido, durante la realización de la tesis doctoral se ha mantenido ya un fluido intercambio con la Demarcación de Costas de Murcia, dependiente de MITECO.

La estrategia de muestreo ha hecho posible el análisis tanto de la parte superficial del depósito submarino como de las unidades internas que lo conforman, gracias a la obtención de testigos en los lugares donde las mismas afloran o subafloran. Los numerosos testigos obtenidos, de hasta poco más de 4 m de longitud, han permitido profundizar en el conocimiento de los mecanismos de dispersión del vertido —con su elevada carga de metales y metaloides— en el entorno costero y submarino, de las tasas de sedimentación, de las etapas de formación del depósito submarino, y de los efectos directos sobre los hábitats originales —como el enterramiento y la extinción local de comunidades bentónicas—, utilizándose todo ello para elaborar el primer modelo evolutivo del depósito y de los impactos asociados. Pese a las más de tres décadas transcurridas desde el cese de los vertidos, las condiciones ambientales en el área de estudio todavía están lejos de asemejarse a las existentes originalmente, es decir antes del año 1957. De hecho, por las evidencias acumuladas, consideramos altamente improbable el restablecimiento de forma natural de las condiciones ambientales iniciales, incluso contando con un horizonte temporal largo, de varias décadas o incluso mayor. Las eventuales actuaciones de remediación también conllevan una serie de riesgos ambientales que es necesario ponderar con sumo cuidado.

Para la realización de esta tesis doctoral se han aplicado algunas de las tecnologías más avanzadas y de alto rendimiento disponibles en la actualidad, desde un conjunto de instrumentos que facilitan el análisis no destructivo y de alta resolución de los materiales hasta la luz de sincrotrón en las instalaciones del Sincrotrón ALBA, además de metodologías más clásicas.



Bajando a un plano más concreto, las principales conclusiones científicas de esta Tesis Doctoral son:

1. El depósito de residuos mineros de la bahía de Portmán se apoya sobre el sustrato natural (U1, anterior a los vertidos), al que recubre, y está formado por tres unidades estratigráficas (U2, de transición; U3, o cuerpo del depósito; y U4, de post-vertido). El conjunto de estas unidades está constituido por ocho facies sedimentarias con características distintivas.
2. La U2 certifica el inicio del enterramiento de los hábitats bentónicos del área de estudio por el efecto de los vertidos, como lo acredita, entre otros elementos, la presencia en ella de abundantes fibras vegetales y bioclastos.
3. Las estructuras sedimentarias observadas en la U3 indican transporte tractivo por flujos hiperpícnicos así como procesos de deformación sin- y post-deposicionales.
4. La U4, que postdata los vertidos, marca el paso a un “nuevo estado” en cuanto a las condiciones ambientales en el área, distinto del que había antes del inicio de los vertidos.
5. El uso de determinados elementos como indicadores de las influencias natural (geogénica) y antropogénica refuerza la atribución de las distintas facies y unidades estratigráficas a los distintos períodos (de pre-vertido, de vertido y de post-vertido) de la historia reciente de los fondos marinos de la bahía de Portmán.
6. El depósito de residuos (U3 *en s.str.*) contiene picos de Fe muy elevados (27-32%), que lo convierten en una verdadera mena mineral de origen artificial.
7. Las tasas de sedimentación de los relaves (U3) muestran un gradiente pronunciado desde los sectores más proximales (es decir, los más cercanos al punto principal de vertido), por encima de  $50 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$  en algunos puntos, hasta los sectores más distales, con menos de  $1 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$ .
8. Las evidencias obtenidas indican que los granos de arsenopirita habrían desarrollado — como consecuencia de su oxidación en la planta de tratamiento— una película oxidada de scorodita que los protegió de la disolución durante el transporte hasta el punto de

descarga al mar, y durante su acumulación en el lecho marino. Esto implica la oxidación del  $As^{-1}$  y la formación de  $As^{+5}$ .

9. La disolución subsiguiente de la escorodita en el ambiente marino habría liberado  $As^{+5}$ , el cual se habría reducido posteriormente a  $As^{+2}$  y  $As^{+3}$  utilizando donantes orgánicos de electrones, proceso que se habría combinado con la reducción de sulfatos por la actividad de las SRB, resultando todo ello en la formación de compuestos orgánicos sulfurados oropimente. También se ha observado la reducción a rejalgar, seguramente debida a la presencia de  $H_2S$  biogénico.
10. Así pues, la oxidación de la arsenopirita y la alteración subsiguiente de la película protectora oxidada en condiciones moderadamente reducidas sería el principal proceso geoquímico causante de la liberación de As en el depósito, principalmente en sus formas como  $As^{+5}$  and  $As^{+3}$ , siendo este último el que presenta mayor movilidad y toxicidad.
11. La presencia recurrente de S elemental, tioles, sulfonatos y sulfatos en los testigos analizados prueba la actividad de SRB en el seno del depósito, a la vez que ayuda a entender la ocurrencia de oropimente y rejalgar secundarios. En consecuencia, descartamos la disolución selectiva de óxidos de Fe como principales responsables de la liberación de As, así como que los minerales de As más inestables hubieran resistido — en el caso de estar presentes— al tratamiento de las menas metálicas en la planta de procesado.
12. El depósito submarino de relaves de la bahía de Portmán ofrece todavía muchas oportunidades para mejorar el estado de conocimiento sobre el As y otros metales en ambientes submarinos. Así, se podría plantear un estudio comparativo entre las acumulaciones de relaves en tierra y sus efectos reales o potenciales, como el DAM, y los vertidos en la mar. Más experimentos con la técnica XAS, y el estudio en profundidad de las aguas intersticiales dentro de los relaves aportarían nuevos y muy necesarios conocimientos.

Las implicaciones de los resultados de esta tesis doctoral, y de algunas de las interpretaciones efectuadas, van más allá del caso particular de la bahía de Portmán, y presumiblemente son exportables a depósitos semejantes de residuos mineros en el mundo.

Refiriéndonos a los objetivos iniciales, el principal era aportar conocimiento sobre el depósito de residuos mineros de la bahía de Portmán (*cf. Presentación de la Tesis*). Como se ha demostrado, esta tesis doctoral supone la primera caracterización en profundidad de la extensión submarina del depósito de relaves. Además, se planteaban otros cuatro objetivos derivados que han sido plenamente alcanzados según se desprende de los contenidos de este volumen, habiéndose sintetizado el nuevo conocimiento adquirido en un modelo conceptual integrado que muestra la evolución temporal del depósito (Fig. 4.11), así como en un esquema sintético del comportamiento del As en el propio depósito (Fig. 4.10).

## 5.2. Sugerencias para el futuro

Las tareas efectuadas en esta tesis doctoral, y los resultados obtenidos, abren como en tantos otros casos nuevas oportunidades para la investigación, entre las cuales citaremos, sin ánimo de ser exhaustivos, las siguientes:

- Determinación de la especiación de otros metales presentes en el depósito con el fin de profundizar en el conocimiento de su comportamiento biogeoquímico, prestando especial atención a los de mayor potencial tóxico y a la biodisponibilidad de los mismos.
- Profundización en el estudio de los procesos de alteración mineral y de formación de nuevos minerales dentro del depósito.
- Investigación específica acerca de las fases disueltas de metales y metaloides, y de sus interacciones con el cuerpo del depósito y la columna de agua.
- Exploración de la transferencia de metales y metaloides desde el depósito y el mar costero hacia el margen y la cuenca profundos.
- Caracterización de la diversidad microbiana en el depósito y en su entorno.
- Monitorización de la variación de la biodiversidad y de la salud de las poblaciones en el área ocupada por el depósito y en su entorno.
- Evaluación de los efectos ecotoxicológicos sobre distintos grupos de organismos debida a los altos niveles de elementos contaminantes en el depósito.

# CAPÍTULO 6 BIBLIOGRAFÍA

---



- Acosta, J., Fontán, A., Muñoz, A., Muñoz-Martín, A., Rivera, J., et al. (2013). The morpho-tectonic setting of the southeast margin of Iberia and the adjacent oceanic Algero-Balearic Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 45, 17-41. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.04.005>.
- AGI, American Geological Institute (1973). Glossary of Geology. American Geological Institute, Washington, EUA, 805 p + ann.
- Agrawal, Y.C., McCave, I.N., y Riley, J.B. (1991). Laser diffraction size analysis. En *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press. Cambridge (Reino Unido), 9, p. 119-128. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511626142>.
- Alam, R., y McPhedran, K. (2019). Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic – A review. *Chemosphere*, 222 (1), 932-944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.194>.
- Alcoverro, T., Marco-Méndez, C., Minguito, M., Boada, J., Prado, P. et al (2020). Efectes del temporal Gloria en els ecosistemes de Posidonia oceanica al llarg de la costa catalana. M. Canals, J. Miranda (Eds.) Sobre el temporal Gloria (19-23.01.20), els seus efectes sobre el país i el que se'n deriva. Report de Resposta Ràpida (R3). *Institut d'Estudis Catalans*, Col·lecció "Informes": Informe de la Secció de Ciències i Tecnologia, Barceloona (2020) 93-101. <http://hdl.handle.net/10261/226307>.
- Allsopp, M., Miller, C., Atkins, R., Roccliffe, S., Tabor, I. et al. (2013). Review of the current state of development and the potential for environmental impacts of seabed mining operations. *Greenpeace Research Laboratories Technical Report (Review) 03-2013*, 50 p.
- Alorda-Kleinglass, A., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Cerdà-Domènech, M., Tovar-Sánchez, A. et al. (2019). Remobilization of dissolved metals from a coastal mine tailing deposit driven by groundwater discharge and porewater exchange. *Science of the Total Environment*, 688, 1359-1372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.224>.
- Álvarez-Ayuso, E. (2021). Stabilization and encapsulation of arsenic-/antimony-bearing mine waste: Overview and outlook of existing techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 52 (20), 3720-3752. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1944588>.
- Andersen, K.H., Lunne, T., Kvalstad, T.J. y Forsberg, C.F. (2008). Deep water geotechnical engineering. En: *Proceedings of the XXIV National Conference of the Mexican Society of Soil Mechanics*. Norwegian Geotechnical Institute (NGI). Aguas Calientes, México, (26-29 nov), 1-57.
- Araujo, F., Nunes, E., Mattos, R. y Santos, D. (2022). Recycling and reuse of mine tailings: a review of advancements and their implications. *Geosciences*, 12 (319), 18. <https://doi.org/10.20944/preprints202207.0010.v3>.
- Arndt, S., Jørgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D. et al. (2013). Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: a review and synthesis. *Earth-Science Reviews*, 123, 53-86. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008>.
- Aznar-Sánchez, J.A., García-Gómez, J.J., Velasco-Muñoz, J.F. y Carretero-Gómez, A. (2018). Mining waste and its sustainable management: Advances in worldwide research. *Minerals*, 8 (7), 284. <https://doi.org/10.3390/min8070284>.
- Baeten, N.J., Lepland, A., Bøe, R., Amundsen, A., Chand, S. et al. (2020). Distribution, deposition and impact of submarine mine tailings disposal on the fjord bottom in frænfjorden, western norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 100 (1), 1-25. <https://doi.org/10.17850/njg100-1-3>.
- Banos-González, I. y Baños Páez, P. (2013). *Portmán: de El Portus Magnus del Mediterráneo occidental a la bahía aterrada*. Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones. Editum. Gaia 7. 502 p.

- Banos-González, I., Páez, P.B., Pérez-Cutillas, P. y Selma, M.Á.E. (2017). Análisis de las propuestas de los actores sociales en la recuperación ambiental de la Bahía de Portmán (Región de Murcia). Nuevas perspectivas para un desarrollo sostenible. *Cuadernos de Turismo*, 40, 135-154. <https://doi.org/10.6018/turismo.40.309641>.
- Baños Páez, P. (2012). Recorrido histórico sobre la degradación de la bahía de Portmán. *Documentos de Trabajo de Sociología Aplicada*, 1, 1-51.
- Baza-Varas, A., Canals, M., Frigola, J., Cerdà-Domènech, M., Rodés, N. et al (2022). Multiproxy characterization of sedimentary facies in a submarine sulphide mine tailing dumping site and their environmental significance: The study case of Portmán Bay (SE Spain). *Science of the Total Environment*, 810, 151-183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151183>.
- Benedicto, J., Martínez-Gómez, C., Guerrero, J., Jorret, A. y Rodríguez, C. (2008). Contaminación por metales en la bahía de Portmán (Murcia, SE España) 15 años después del cese de las actividades mineras. *Ciencias Marinas*, 34 (3), 389-398. <https://doi.org/10.7773/cm.v34i3.1391>.
- Best, A.I. y Gunn, D.E. (1999). Calibration of marine sediment core loggers for quantitative acoustic impedance studies. *Marine Geology*, 160 (1-2), 137-146. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00017-1).
- Berkun, M. (2005). Submarine tailings placement by a copper mine in the deep anoxic zone of the Black Sea. *Water Research*, 39 (20), 5005-5016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.005>.
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P. y Mörtz, M. (2006). Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Applied Geochemistry*, 21 (10), 1760-1780. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.011>.
- Blott, S.J. y Pye, K. (2001). Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26 (11), 1237-1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>.
- Blum, P. (1997). *Physical properties handbook: A guide to shipboard measurement of physical properties of deep-sea cores*. Ocean Drilling Program (ODP) Technical Note, Vol. 26. <https://doi.org/10.2973/odp.tn.26.1997>.
- BOC (1978a). Pregunta que formula don Francisco López Baeza, del Grupo Parlamentario Socialista del Congreso, en relación con el control y vigilancia de los vertidos al mar en la zona de la Bahía y Puerto de Portmán (Murcia). *Boletín Oficial de las Cortes*, 1388, vol. 74, p. 1356-1396. [http://www.senado.es/legis0/publicaciones/pdf/BOC\\_074.PDF](http://www.senado.es/legis0/publicaciones/pdf/BOC_074.PDF).
- BOC (1978b). Contestación del Gobierno a la pregunta formulada por don Francisco López Baeza y otros señores Diputados del Grupo Parlamentario Socialista del Congreso, sobre degradación del medio ambiente en la Bahía de Portmán (Murcia). *Boletín Oficial de las Cortes*, 1898, vol. 93, p. 1876-1905. [http://www.senado.es/legis0/publicaciones/pdf/BOC\\_093.PDF](http://www.senado.es/legis0/publicaciones/pdf/BOC_093.PDF).
- BOE (1960). Resolución de la Dirección General de Minas y Combustibles por la que se autoriza a la «Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya S.A.» para instalar una sección de recuperación de hierro magnético en su lavadero de flotación diferencial «Roberto» (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 187, p. 11008. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1960-11675>.
- BOE (1961). Resolución de la Dirección General de Puertos y Señales Marítimas por la que se hace pública la legalización concedida a favor de la Sociedad «Minero Metalúrgica Zapata Portmán» de la construcción de canalizaciones para toma de agua del mar, (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 33, p. 1996. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1961-2398>.

- BOE (1973). Ley 22/1973, de 21 de julio, de Minas. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 176, p. 1-24. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1973-1018>.
- BOE (1997). Anuncios. Autoridades Portuarias. Cartagena. Información Pública. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 88, p. 6902. <https://www.boe.es/boe/dias/1997/04/12/pdfs/B06899-06902.pdf>.
- BOE (1998a). Resolución de 17 de noviembre de 1997, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental por la que se formula declaración de impacto ambiental sobre el proyecto de ampliación de la dársena de Escombreras y recuperación de usos de la bahía de Portmán. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 20, p. 2489-2496. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1998-1453>.
- BOE (1998b). Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 96, p. 13. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1998-9478>.
- BOE (2001). Resolución de 27 de noviembre de 2001, de la Secretaría de Estado de Aguas y Costas, por la que se dispone la publicación del Convenio de colaboración entre la Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 291, p. 47124-47135. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2001-23621>.
- BOE (2002). Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 43, p. 6494-6515. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2002-3285>.
- BOE (2007). Resolución de 23 de marzo de 2007, de la Dirección General de Costas, por la que se publica el Convenio de colaboración entre el Ministerio de Medio Ambiente, la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y el Ayuntamiento de La Unión para la recuperación (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 93, p. 17114-17116. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2007-8165>.
- BOE. (2009). 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*, vol. 143, p. 1-53. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2009-9841>.
- BOE. (2011a). Resolución de 10 de febrero de 2011, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se formula declaración de impacto ambiental del proyecto Regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán, término municipal de La Unión, Murcia. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 45, p. 20530-20560. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2011-3494>.
- BOE. (2011b). Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 181, p. 57. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046>.
- BOE. (2011c). Resolución de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar por la que se anuncia licitación del contrato de obra «Proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán, término municipal de La Unión (Murcia)». *Boletín Oficial del Estado*, vol. 228, p. 87768-87769. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2011-30218>.
- BOE. (2011d). Anuncio de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar sobre publicación de la aprobación definitiva del proyecto «Regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán, término municipal La Unión (Murcia)». *Boletín Oficial del Estado*, vol. 248, p. 91562-91564. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2011-32960>.
- BOE (2012). Anuncio de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar por el que se publica el desistimiento del procedimiento de contratación "Proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán término municipal de La Unión (Murcia)". *Boletín Oficial del Estado*, vol. 265, p. 50773. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2012-37330>.



- BOE (2013). Ley 21/2013, de 9 de diciembre de Evaluación Ambiental. Legislación consolidada. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 296, p. 1-86. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2013-12913>.
- BOE (2014a). Resolución de la D.G. de Sostenibilidad de la Costa y del Mar por la que se anuncia la convocatoria para la adjudicación, mediante concurso, de una concesión administrativa para la ocupación del dominio público marítimo-terrestre necesario para (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 82, p. 15895-15896. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2014-12143>.
- BOE (2014b). Resolución de 2 de julio de 2014, de la Dirección General de Industria, Energía y Minas, de la Consejería de Industria, Turismo, Empresa e Innovación, por la que se declara como recurso de la sección B) de la Ley de Minas, el yacimiento de origen (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 164, p. 53086-53088. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2014-7126>.
- BOE (2015). Resolución de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar por la que se anuncia licitación de obra «regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portman, término municipal La Unión (Murcia)». *Boletín Oficial del Estado*, vol. 175, p. 32289-32290. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2015-23221>.
- BOE (2016a). Resolución de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar, por la que se anuncia licitación para el servicio de "Asistencia técnica a la dirección de obras en las obras de regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 160, pp. 39380-39381. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2016-32150>.
- BOE (2016b). Anuncio de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar sobre la formalización del contrato «Regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán; término municipal de La Unión (Murcia)». *Boletín Oficial del Estado*, vol. 220, p. 51925. [https://www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-B-2016-41793](https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-B-2016-41793).
- BOE (2017). Anuncio de la Dirección General de Sostenibilidad de la Costa y del Mar sobre la formalización del contrato de servicios para la asistencia técnica a la dirección de obra en las obras de regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán (...). *Boletín Oficial del Estado*, vol. 106, p. 32355. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-B-2017-27087>.
- BOE (2021). Anuncio de licitación de: Dirección General de la Costa y el Mar. Objeto: Actualización del proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán , TM de la Unión (Murcia). Expediente: 30-1497. *Boletín Oficial del Estado*, vol. 132, p. 36370. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2021-15027>.
- BOE (2022). Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. *Boletín Oficial del Estado* , vol. 85, p. 1-136. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2022-5809>.
- Bøe, R., Sandøy, R., Baeten, N.J., Lepland, A., Bellec, V.K. et al. (2018). Marine mine tailings disposal at Lillebukt, Stjernsundet, North Norway: distribution, sedimentary processes and depositional impacts. *Norwegian Journal of Geology*, 98 (4), 461-482. <https://doi.org/10.17850/njg98-3-08>.
- Boës, X., Rydberg, J., Martínez-Cortizas, A., Bindler, R. y Renberg, I. (2011). Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, 46 (1), 75-87. <https://doi.org/10.1007/s10933-011-9515-z>.
- BORM (2001). Convenio de colaboración entre la Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio, la Secretaría de Estado de Aguas y Costas del Ministerio de Medio Ambiente, el Ente Público Puertos del Estado y el Centro de Estudios y experimentación (...). *Boletín Oficial de la Región de Murcia*, vol. 192, p. 12066-12069.

- BORM (2003). Convenio de Colaboración entre la Consejería de Turismo y Ordenación del Territorio de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) del Ministerio de Fomento para el Estudio (...). *Boletín Oficial de la Región de Murcia*, vol. 72, p. 6332-6333.
- BORM (2004). II Addenda al Convenio de colaboración entre la Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, la Secretaría de Estado de Aguas y Costas del Ministerio de Medio Ambiente, el Ente Público Puertos (...). *Boletín Oficial de la Región de Murcia*, vol. 66, p. 6418-6419.
- BORM (2007). Información Pública del proyecto y Estudio de Impacto Ambiental de la regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán T.M. de la Unión (Murcia). *Boletín Oficial de la Región de Murcia*, vol. 279, p. 33381.
- Bourrin, F., Uusõue, M., Canals, M., Sánchez-Vidal, A., Aubert, D. et al. (2021). Release of particles and metals into seawater following sediment resuspension of a coastal mine tailings disposal off Portmán Bay, Southern Spain. *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (35), 47973-47990. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14006-1>.
- Breitzke, M. (2006). Physical properties of marine sediments. En H. D. Schulz y M. Zabel (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 27-71. [https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_2).
- Briones-Gallardo, R., Escot-Espinoza, V.M. y Cervantes-González, E. (2017). Removing arsenic and hydrogen sulfide production using arsenic-tolerant sulfate-reducing bacteria. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14 (3), 609-622. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1174-1>.
- Burd, B., MacDonald, R. y Boyd, J. (2000). Punctuated recovery of sediments and benthic infauna: A 19-year study of tailings deposition in a British Columbia fjord. *Marine Environmental Research*, 49 (2), 145-175. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00058-6).
- Burd, B.J. (2002). Evaluation of mine tailings effects on a benthic marine infaunal community over 29 years. *Marine Environmental Research*, 53 (5), 481-519. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00092-2).
- Buffett, G.G., Hobbs, R.W., Vsemirnova, E., Klaeschen, D., Hurich, C. et al. (2013). Characterization of thermohaline staircases in the Tyrrhenian sea using stochastic heterogeneity mapping. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 133 (5), 3313-3313. <https://doi.org/10.1121/1.4805513>.
- Bulatovic, S.M. (2007). *Handbook of flotation reagents : chemistry, theory and practice*. Volume I: flotation of sulphides ores. Elsevier Science 2007, 458 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53029-5.X5009-6>.
- Canals, M. y Ballesteros, E. (1997). Production of carbonate particles by phytobenthic communities on the Mallorca-Menorca shelf, northwestern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part I: Topical Studies in Oceanography*, 44 (3), 611-629. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00095-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00095-1).
- Canals, M., Amblàs, D. y Pinedo, E.J.S. (2020). *Cartografia dels fons marins de Sitges : batimetria , sedimentologia i hàbitats bentònics*. GRC Geociències Marines, Universitat de Barcelona, i Centre d'Estudis Avançats de Blanes, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Informe, Ajuntament de Sitges (2020). <http://hdl.handle.net/10261/233981>.
- Capasso, I., Lirer, S., Flora, A., Ferone, C., Cioffi, R. et al. (2019). Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *Journal of Cleaner Production*, 220, 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.164>.

- Cebrián, E., Ballesteros, E. y Canals, M. (2000). Shallow rocky bottom benthic assemblages as calcium carbonate producers in the Alboran Sea (southwestern Mediterranean). *Oceanologica Acta*, 23 (3), 311-322. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0399-1784\(00\)00131-6](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0399-1784(00)00131-6).
- Cerdà-Domènech, M., Frigola, J., Sanchez-Vidal, A. y Canals, M. (2020). Calibrating high resolution XRF core scanner data to obtain absolute metal concentrations in highly polluted marine deposits after two case studies off Portmán Bay and Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 717, 134778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134778>.
- Cerdà i Domènech, M. (2020). *Fluxos d'aigua subterrània i concentració de metalls en dipòsits marins costaners contaminats: aproximació metodològica i casos d'estudi a la costa mediterrània de la Península Ibèrica*. Universitat de Barcelona, Tesis Doctoral, 276 p. <http://hdl.handle.net/10803/672444>.
- Cerezo-Andreo, F. y González-Vergara, O. (2016). La Bahía de Portmán, 1700-1950: usos y configuración de un espacio mediterráneo. En Phicaria IV. Encuentros internacionales del Mediterráneo. *Los puertos mediterráneos: contactos, multiculturalidad e intercambios. Estrategias socioeconómicas, políticas y ecológicas*. Universidad Popular de Mazarrón, p. 125-136.
- Cesar, A., Marín, A., Marin-Guirao, L. y Vita, R. (2004). Amphipod and sea urchin tests to assess the toxicity of Mediterranean sediments: The case of Portmán Bay. *Scientia Marina*, 68 (Suppl. 1), 205-213. <https://doi.org/10.3989/scimar.2004.68s1205>.
- Cesar, A., Marín, A., Marin-Guirao, L., Vita, R., Lloret, J. et al. (2009). Integrative ecotoxicological assessment of sediment in Portmán Bay (southeast Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (7), 1832-1841. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.001>.
- Chindris, L., Arad, V., Arad, S., Radermacher, L. y Radeanu, C. (2017). Valorization of mining waste in the construction industry general considerations. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, (SGEM) 29 June – 5 July 2017*, 17 (41), 309-316. Doi: 10.5593/sgem2017/41/S18.040.
- Christiansen, B., Denda, A. y Christiansen, S. (2020). Potential effects of deep seabed mining on pelagic and benthopelagic biota. *Marine Policy*, 114, 103442. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2019.02.014>.
- Collins, R.J. y Ciesielski, S.K. (1994). Recycling and use of waste materials and by-products in highway construction. A synthesis of highway practise. Final Report. En *National Cooperative Research Program*. National Academy Press, Washington DC, Estados Unidos. [http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/nchrp/nchrp\\_syn\\_199.pdf](http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/nchrp/nchrp_syn_199.pdf).
- Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor (2017). Estudio de Impacto Ambiental tras IP. Análisis de soluciones para el objetivo del vertido cero al Mar Menor proveniente del Campo de Cartagena. Apéndice 18: Estado actual de la pradera de Posidonia oceanica. *Consejería de Agua, Agricultura y Medio Ambiente, Región de Murcia*, 294-315. MITECO.
- Cook, R., Monyake, K.C., Hayat, M.B., Kumar, A. y Alagha, L. (2020). Prediction of flotation efficiency of metal sulfides using an original hybrid machine learning model. *Engineering Reports*, 2 (6), 1-18. <https://doi.org/10.1002/eng2.12167>.
- Corkhill, C.L. y Vaughan, D.J. (2009). Arsenopyrite oxidation - A review. *Applied Geochemistry*, 24 (12), 2342-2361. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.008>.
- Costa, M.C., Botelho, A.M. y Abrantes, L.M. (2002). Characterization of a natural and an electro-oxidized arsenopyrite : a study on electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 65, 83-108. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00059-X).

- Coumans, C. (2011). Occupying spaces created by conflict. Anthropologist, development NGOs, responsible investment and mining. *Current Anthropology*, 52, 29-43. <https://doi.org/10.1086/656473>.
- Craw, D., Falconer, D. y Youngson, J.H. (2003). Environmental arsenopyrite stability and dissolution: Theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, 199 (1-2), 71-82. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00117-7).
- Croudace, I.W., Löwemark, L., Tjallingii, R. y Zolitschka, B. (2019). Current perspectives on the capabilities of high resolution XRF core scanners. *Quaternary International*, 514, 5-15. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.04.002>.
- Crusius, J. y Anderson, R.F. (1991). Core compression and surficial sediment loss of lake sediments of high porosity caused by gravity coring. *Limnology and Oceanography*, 36 (5), 1021-1030. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.5.1021>.
- Cuyvers, L., Berry, W., Kristina, G., Torsten, T. y Caroline, W. (2018). Deep seabed mining: a rising environmental challenge. En *Deep seabed mining: a rising environmental challenge*. Gland, Suiza, IUCN and Gallifrey Foundation (2018), 74 p. <https://doi.org/10.2305/iucn.ch.2018.16.en>.
- Damian, F., Damian, G., Lăcătușu, R., Macovei, G., Iepure, G. et al. (2008). Soils from the Baia Mare zone and the heavy metals pollution. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 3 (1), 85-98.
- De Decker, R.H. y Woodborne, M.W. (1996). Geological and technical aspects of marine diamond exploration in Southern Africa. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, 1, 561-572. <https://doi.org/10.4043/8018-ms>.
- Delshab, H., Farshchi, P. y Keshavarzi, B. (2017). Geochemical distribution, fractionation and contamination assessment of heavy metals in marine sediments of the Asaluyeh port, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 115 (1-2), 401-411. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.033>.
- Diacomanolis, V., Noller, B.N., Taga, R., Harris, H.H., Aitken, J.B. et al. (2016). Relationship of arsenic speciation and bioavailability in mine wastes for human health risk assessment. *Environmental Chemistry*, 13 (4), 641-655. <https://doi.org/10.1071/EN14152>.
- Dold, B. (2008). Sustainability in metal mining: From exploration, over processing to mine waste management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, 275-285. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9142-y>.
- Dold, B. (2014). Submarine tailings disposal (STD)—A review. *Minerals*, 4 (3), 642-666. <https://doi.org/10.3390/min4030642>.
- Dou, Y., Li, J., Zhao, J., Hu, B. y Yang, S. (2013). Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 67 (1-2), 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.022>.
- DOUE (2006). 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 y por la que se modifica la Directiva 2004/35/CE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, vol. 49, p. 15-33. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:102:0015:0033:es:PDF>.
- Dove, P.M. y Rimstidt, J.D. (1985). The solubility and stability of scorodite, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist*, 70 (7-8), 838-844.
- Drahota, P., Mikutta, C., y Klementova, M. (2017). Biologically induced formation of realgar deposits in soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 218, 237-256. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.023>

- Durán, R., Lobo, F.J., Ribó, M., García, M. y Somoza, L. (2018). Variability of shelf growth patterns along the Iberian Mediterranean margin: Sediment supply and tectonic influences. *Geosciences*, 8 (5), 1-25. <https://doi.org/10.3390/geosciences8050168>.
- Eberle, A., Besold, J., Kerl, C.F., Lezama-pacheco, J.S., Fendorf, S. et al. (2020). Arsenic Fate in Peat Controlled by the pH-Dependent Role of Reduced Sulfur. *Environmental Science and Technology*, 54 (11), 6698-6692. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00457>.
- Elberling, B., Knudsen, K.L., Kristensen, P.H. y Asmund, G. (2003). Applying foraminiferal stratigraphy as a biomarker for heavy metal contamination and mining impact in a fiord in West Greenland. *Marine Environmental Research*, 55 (3), 235-256. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00219-2](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00219-2).
- Ellis, D. V., Pedersen, T.F., Poling, G.W., Pelletier, C. y Horne, I. (1995). Review of 23 years of STD: Island copper mine, Canada. *Marine Georesources and Geotechnology*, 13 (1-2), 59-99. <https://doi.org/10.1080/10641199509388279>.
- Ellis, D. V., Poling, G. y Pelletier, C. (1995). Potential for retrofitting STD. *Marine Georesources and Geotechnology*, 13 (1-2), 201-233. <https://doi.org/10.1080/10641199509388284>.
- Evdokimov, S.I., Maslakov, M.P. y Evdokimov, V.S. (2016). Construction materials based on wastes from mining and metallurgical industries. *Procedia Engineering*, 150 (928), 1574-1581. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.120>.
- Faltesek, L., Drahotka, P., Culka, A., Laufek, F. y Jakub, T. (2020). Applied geochemistry bioprecipitation of As 4 S 4 polymorphs in an abandoned mine adit. *Applied Geochemistry*, 113 (104511). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104511>.
- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R. y Vaughan, D.J. (2002). Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science and Technology*, 36 (8), 1757-1762. <https://doi.org/10.1021/es010216g>.
- Fernández-Salas, L.M., Durán, R., Mendes, I., Galparoso, I., Lobo, F.J. et al. (2015). Shelves of the Iberian Peninsula and the Balearic Islands (I): Morphology and sediment types. *Boletín Geológico y Minero*, 126 (2-3), 327-376. <http://hdl.handle.net/10261/122885>.
- Ferré, B., Durrieu de Madron, X., Estournel, C., Ulses, C. y Le Corre, G. (2008). Impact of natural (waves and currents) and anthropogenic (trawl) resuspension on the export of particulate matter to the open ocean. Application to the Gulf of Lion (NW Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 28 (15), 2071-2091. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.02.002>.
- Fresia, B., Ross, P.S., Gloaguen, E. y Bourke, A. (2017). Lithological discrimination based on statistical analysis of multi-sensor drill core logging data in the Matagami VMS district, Quebec, Canada. *Ore Geology Reviews*, 80, 552-563. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.07.019>.
- Frigola, J., Canals, M. y Mata, P. (2015). Techniques for the non-destructive and continuous analysis of sediment cores. Application in the Iberian continental margin. *Boletín Geológico y Minero*, 126 (2-3), 609-634. <http://hdl.handle.net/10261/277240>.
- Gadd, G.M. (2010). Metals, minerals and microbes: Geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156 (3), 609-643. <https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0>.
- Gambi, C., Canals, M., Corinaldesi, C., Dell'Anno, A., Manea, E. et al. (2020). Impact of historical sulfide mine tailings discharge on meiofaunal assemblages (Portmán Bay, Mediterranean Sea). *Science of the Total Environment*, 736, 1-12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139641>.

- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Molina-Ruiz, J. y 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 (PB), 117-129. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.06.012>.
- García-Salgado, S. (2013). *Arsenic speciation and metal accumulation studies in environmental samples*. E.U.I.T de Obras Públicas, Universidad Politécnica de Madrid, Tesis Doctoral, 400 p. <https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.15311>.
- Gbaruko, B.C., Ana, G.R.E.E. y Nwachukwu, J.K. (2008). Ecotoxicology of arsenic in the hydrosphere: Implications for public health. *African Journal of Biotechnology*, 7 (25), 4737-4742.
- Gena, K. (2013). Deep sea mining of submarine hydrothermal deposits and its possible environmental impact in Manus Basin, Papua New Guinea. *Procedia Earth and Planetary Science*, 6, 226-233. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.01.031>.
- Geotek Ltd. (2014). Multi-sensor core logger (MSCL) manual. Version 17-02-2014, 226 p.
- Gollner, S., Kaiser, S., Menzel, L., Jones, D.O.B., Brown, A. et al. (2017). Resilience of benthic deep-sea fauna to mining activities. *Marine Environmental Research*, 129, 76-101. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.04.010>.
- Gómez-García, C., Martín-Hernández, F., López García, J.Á., Martínez-Pagán, P., Manteca, J.I. et al. (2015). Rock magnetic characterization of the mine tailings in Portman Bay (Murcia, Spain) and its contribution to the understanding of the bay infilling process. *Journal of Applied Geophysics*, 120, 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2015.06.008>.
- González-Vergara, O. (2016). Portmán, 1950-2015. Historia reciente de un paisaje industrial costero. En *Phicaria. IV Encuentros Internacionales del Mediterráneo. Los puertos mediterráneos: contactos, multiculturalidad e intercambios. Estrategias socioeconómicas, políticas y ecológicas*, Universidad Popular de Mazarrón, p. 157-179.
- Grant, K.M., Rohling, E.J., Westerhold, T., Zabel, M., Heslop, D. et al. (2017). A 3 million year index for North African humidity/aridity and the implication of potential pan-African Humid periods. *Quaternary Science Reviews*, 171, 100-118. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.07.005>.
- Gunn, D.E. y Best, A.I. (1998). A new automated nondestructive system for high resolution multi-sensor core logging of open sediment cores. *Geo-Marine Letters*, 18 (1), 70-77. <https://doi.org/10.1007/s003670050054>.
- Haldar, S.K. (2013). Chapter 4 - Exploration Geochemistry. En Haldar, S.K., *Mineral Exploration: principles and application*, Elsevier p. 55-71. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416005-7.00004-0>.
- Halfar, J. y Fujita, R.M. (2007). Danger of deep-sea mining. *Science*, 316 (5827), 987-987. <https://doi.org/10.1126/science.1138289>.
- Harley, S.L. y Kelly, N.M. (2007). Zircon: tiny but timely. *Elements*, 3 (1), 13-18. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.13>.
- Hay, A.E. (1981). Submarine channel formation and acoustic remote sensing of suspended sediments and turbidity currents in Rupert Inlet, B.C. University of British Columbia, Vancouver, Canadá, 351 p. <https://dx.doi.org/10.14288/1.0053188>.
- Hayashi, K.I., Fujisawa, H., Holland, H.D. y Ohmoto, H. (1997). Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19), 4115-4137. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00214-7).

- Hennekam, R. y de Lange, G. (2012). X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10 (12), 991-1003. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.991>.
- Hudson-Edwards, K. (2016). Tackling mine wastes. *Science*, 352 (6283), 288-290. <https://doi.org/10.1126/science.aaf3354>.
- Huerta-Diaz, M.A. y Morse, J.W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (7), 2681-2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K).
- Hunt, J.E., Wynn, R.B., Masson, D.G., Talling, P.J. y Teagle, D.A.H. (2011). Sedimentological and geochemical evidence for multistage failure of volcanic island landslides: A case study from Icod landslide on north Tenerife, Canary Islands. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12 (12), 1-36. <https://doi.org/10.1029/2011GC003740>.
- ICMM - International Council on Mining and Metals (2020). Mining with principles. Role of mining in national economies: mining contribution index (5<sup>th</sup> Edition). *International Council on Mining and Metals*, Londres, Reino Unido. p. 115. <https://www.icmm.com/en-gb/research/social-performance/2020/role-of-mining-in-national-economies>.
- IIED- International Institute for Environment and Development (2002). MMSD Working Paper No. 31 Mining for the Future Appendix A: Large Volume Waste Working Paper. En *Mining, Minerals and Sustainable Development*, 55 p.
- Jaeckel, A., Ardron, J.A. y Gjerde, K.M. (2016). Sharing benefits of the common heritage of mankind – Is the deep seabed mining regime ready? *Marine Policy*, 70, 198-204. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2016.03.009>.
- Jamieson, H.E. (2011). Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essential knowledge for predicting environmental impact. *Elements*, 7 (6), 381-386. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.381>.
- Jauncey, G.E.M. (1924). The scattering of X-rays and Bragg's law. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 10 (2), 57-60. <https://doi.org/10.1073/pnas.10.2.57>.
- Jensen, H.K.B., Hald, M. y Vorrent, T. (2002). Norwegian Petroleum Directorate gravity cores from the Barents Sea - core quality assessment and list of cores transferred to NGU. En NGU-Report (2002.064), 31 p. <https://hdl.handle.net/11250/2665186>.
- Jiménez-Espejo, F.J., Pardos-Gené, M., Martínez-Ruiz, F., García-Alix, A., van de Flierdt, T. et al. (2015). Geochemical evidence for intermediate water circulation in the westernmost Mediterranean over the last 20kyrBP and its impact on the Mediterranean Outflow. *Global and Planetary Change*, 135, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.10.001>.
- Jones, S.G. y Ellis, D. V. (1995). Deep water std at the misima gold and silver mine, Papua New Guinea. *Marine Georesources and Geotechnology*, 13 (1-2), 183-200. <https://doi.org/10.1080/10641199509388283>.
- Jørgensen, B.B. (2021). Sulfur biogeochemical bycle of marine sediments. *Geochemical Perspectives*, 10 (2), 145-307. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.10.2>.
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J. y Pellerin, A. (2019). The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10, 1-27. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>.
- Jović, V., (1998). Supergene En: Marshall, C.P. y Fairbridge, R.W (Eds.), *Encyclopedia of Earth Science Geochemistry*. Springer, Dordrecht, p. 615–616. [https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8\\_310](https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8_310).

- Kawatra, S. (2011). Froth flotation – Fundamental principles flotation system. En P. Darling (Ed.): *SME Mining Engineering Handbook*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Estados Unidos. 3<sup>rd</sup> edition, p 1517-1532.
- Kerr, G., Craw, D., Trumm, D. y Pope, J. (2018). Authigenic realgar and gold in dynamic redox gradients developed on historic mine wastes , New Zealand. *Applied Geochemistry*, 97, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.009>.
- Kertesz, M.A. (2000). Riding the sulfur cycle - Metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 24 (2), 135-175. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(99\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(99)00033-9).
- Kinnunen, P., Ismailov, A., Solismaa, S., Sreenivasan, H., Räisänen, M.L. et al. (2018). Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics – A review. *Journal of Cleaner Production*, 174, 634-649. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.280>.
- Kline, E.R. y Stekoll, M.S. (2001). Colonization of mine tailings by marine invertebrates. *Marine Environmental Research*, 51 (4), 301-325. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00105-7).
- Koinig, K.A., Shotyk, W., Lotter, A.F., Ohlendorf, C. y Sturm, M. (2003). 9000 Years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake - The role of climate, vegetation, and land-use history. *Journal of Paleolimnology*, 30 (3), 307-320. <https://doi.org/10.1023/A:1026080712312>.
- Koski, R. (2012). Metal dispersion resulting from mining activities in coastal environments: A pathways approach. *Oceanography*, 25 (2), 170-183. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.53>.
- Krotz, L. y Giazzi, G. (2018). Elemental analysis: CHNS/O determination of marine samples. Application note 42304. *Thermo Fishe Scientific*. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-42304-oea-chsno-marine-science-an42304-en.pdf>.
- Kuehl, S.A., DeMaster, D.J. y Nittrouer, C.A. (1986). Nature of sediment accumulation on Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 6 (1), 209-225. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0278-4343\(86\)90061-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0278-4343(86)90061-0).
- Kuehl, S.A., Nittrouer, C.A., Allison, M.A., Faria, L.E.C., Dukat, D.A. et al. (1996). Sediment deposition, accumulation, and seabed dynamics in an energetic fine-grained coastal environment. *Continental Shelf Research*, 16 (5-6), 787-815. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(95\)00047-X](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00047-X).
- Kylander, M.E., Lind, E.M., Wastegård, S. y Löwemark, L. (2012). Recommendations for using XRF core scanning as a tool in tephrochronology. *Holocene*, 22 (3), 371-375. <https://doi.org/10.1177/0959683611423688>.
- Last, W.M. y Smol, J.P. (2002). *Tracking environmental change using lake sediments*. En W.M. Last y J.P. Smol (Eds.): *Basin analysis, coring and chronological techniques*. Kluwer Academic Publishers, vol. 1, p. 548. <https://link.springer.com/book/10.1007/0-306-47669-X>.
- Le Meur, P.Y., Arndt, N., Christmann, P. y Geronimi, V. (2018). Deep-sea mining prospects in French Polynesia: Governance and the politics of time. *Marine Policy*, 95, 380-387. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2016.07.020>.
- Lébre, É. y Corder, G. (2015). Integrating industrial ecology thinking into the management of mining waste. *Resources*, 4 (4), 765-786. <https://doi.org/10.3390/resources4040765>.



- Le Pape, P., Battaglia-Brunet, F., Parmentier, M., Joulian, C., Gassaoud, C. et al. (2017). Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 764-772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.060>.
- Lie, T.J., Pitta, T., Leadbetter, E.R., Godchaux, W. y Jared, I.I.I. (1996). Sulfonates : novel electron acceptors in anaerobic respiration. *Archives of Microbiology*, 166, 204-210. <https://doi.org/10.1007/s002030050376>.
- Liste Munoz, M. (2010). Patrones de circulación oceanica en el litoral español. Universidad de Cantabria, Tesis Doctoral, 262 p. <http://hdl.handle.net/10902/1313>.
- Llull, R.M., Garí, M., Canals, M., Rey-Maqueira, T. y Grimalt, J.O. (2017). Mercury concentrations in lean fish from the Western Mediterranean Sea: Dietary exposure and risk assessment in the population of the Balearic Islands. *Environmental Research*, 158, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.05.033>.
- López-García, J.Á. y Oyarzún, R. (2018). The old Mazarrón and La Unión Pb-Zn orefields – SE Spain : a travel into the past y a field and teaching guide. Ediciones GEMM - Aula2puntonet, 72 p. [https://www.aulados.net/GEMM/Libros\\_Manuales/Field\\_Teaching\\_Guide\\_Mazarron\\_La\\_Union.pdf](https://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/Field_Teaching_Guide_Mazarron_La_Union.pdf).
- López-García, J.Á., Oyarzun, R., Lillo, J., Manteca, J.I. y Cubas, P. (2017). Geochemical characterization of magnetite and geological setting of the iron oxide ± iron silicate ± iron carbonate rich Pb–Zn sulfides from the La Unión and Mazarrón stratabound deposits (SE Spain). *Resource Geology*, 67 (2), 139-157. <https://doi.org/10.1111/rge.12124>.
- López-Morell, M.A. (2003). Peñarroya: un modelo expansivo de corporación minero-industrial, 1881-1936. *Revista de Historia Industrial*. *Revista de Historia Industrial*, 23, 95-135. <https://raco.cat/index.php/HistorialIndustrial/article/view/63522>.
- Lottermoser, B.G. (2011). Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes. *Elements*, 7 (6), 405-410. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.405>.
- Löwemark, L., Chen, H.F., Yang, T.N., Kylander, M., Yu, E.F. et al. (2011). Normalizing XRF-scanner data: a cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40 (6), 1250-1256. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.06.002>.
- Luo, L. y Zhang, S. (2010). Applications of synchrotron-based X-ray techniques in environmental science. *Science China Chemistry*, 53 (12), 2529-2538. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4085-x>.
- Mandal, B.K. y Suzuki, K.. (2022). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201-235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0).
- Manteca, J.I. y Ovejero, G. (1992). Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de la La Unión-Cartagena, Bética Oriental. En: *Recursos Minerales de España*, Madrid: CSIC, p. 1085-1102. <http://hdl.handle.net/10317/443>.
- Manteca, J.I., Pérez de Perceval Verde, M.A. y López-Morell, M.A. (2005). La industria minera en Murcia durante la época contemporánea. En: *Bocamina. Patrimonio Minero de la Región de Murcia*, Murcia, 123-136. <http://hdl.handle.net/10317/416>.
- Manteca, J.I., García, J.Á.L. Oyarzun, R. y Carmona, C. (2014). The beach placer iron deposit of Portman Bay, Murcia, SE Spain: The result of 33 years of tailings disposal (1957–1990) to the Mediterranean seaside. *Mineralium Deposita*, 49 (6), 777-783. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0511-x>.

- Marbà, N., Díaz-Almela, E. y Duarte, C.M. (2014). Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) loss between 1842 and 2009. *Biological Conservation*, 176, 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2014.05.024>.
- Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Benedicto, J., Valdés, J., Campillo, J.A. et al. (2012). Health status of red mullets from polluted areas of the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Marine Environmental Research*, 77, 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.02.002>.
- Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L.B., Hernández-Pérez, C. et al. (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 Salud Ambiental*, 15 (2), 103-112. <https://ojs.diffundit.com/index.php/ras/article/view/773>.
- Martínez Soto, A.P., Navarro Ortiz, D. y Pérez de Perceval Verde, M.A. (2004). La vida en la Sierra Minera de Cartagena. Evolución demográfica de la diputación de El Beal 1880-1970. Ediciones Laborum, 258 p.
- Mateos, J.C.R. (2001). The case of the Aznalcóllar mine and its impacts on coastal activities in Southern Spain. *Ocean and Coastal Management*, 44 (1-2), 105-118. [https://doi.org/10.1016/S0964-5691\(00\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S0964-5691(00)00081-8).
- Maus, V., Giljum, S., Gutschlofer, J., da Silva, D.M., Probst, M. et al. (2020). A global-scale data set of mining areas. *Scientific Data*, 7 (1), 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00624-w>.
- McQueen, K.G. (2005). Ore deposit types and their primary expressions. En: Cornelius, S.M. y Robertson, I.D.M. (Eds.), *Regolith expression of Australian ore systems: a compilation of exploration case histories with conceptual dispersion, process and exploration models*. CRC LEME, Australia, p. 1-14. [http://www.munkhiivolcan.mn/Images/1\\_OreDepositTypes.pdf](http://www.munkhiivolcan.mn/Images/1_OreDepositTypes.pdf)
- Mestre, N.C., Rocha, T.L., Canals, M., Cardoso, C., Danovaro, R. et al. (2017). Environmental hazard assessment of a marine mine tailings deposit site and potential implications for deep-sea mining. *Environmental Pollution*, 228, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.027>.
- Mikhlin, Y. y Tomashevich, A.Y. (2005). Pristine and reacted surfaces of pyrrhotite and arsenopyrite as studied by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 19-27. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0436-5>.
- Miller, K. A., Thompson, K. F., Johnston, P. y Santillo, D. (2018). An overview of seabed mining including the current state of development, environmental impacts, and knowledge gaps. *Frontiers in Marine Science*, 4, 418. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00418>.
- Millot, C. (1999). Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 20 (1-4), 423-442. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00078-5).
- Millot, C. y Taupier-Letage, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. En: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea. Handbook of environmental chemistry*, vol 5k. Springer, Berlin, Heidelberg, 29-66. <https://doi.org/10.1007/b107143>.
- Ministerio de Desarrollo Productivo de Argentina (2021). *Gestión racional de residuos mineros. Lineamientos generales para la gestión racional de residuos mineros durante todo el ciclo de vida de una mina*, 15 p. Secretaría de Minería.
- Ministerio de Minería del Gobierno de Chile (2002). *Gestión de residuos industriales líquidos mineros y buenas prácticas. Acuerdo marco de producción limpia, sector gran minería. Buenas prácticas y gestión ambiental. Subsecretaría de Economía, Consejo Nacional de Producción Limpia*, p. 39.

- [http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/ampl\\_residuos\\_liquidos.pdf](http://biblioteca.unmsm.edu.pe/redlieds/Recursos/archivos/MineriaDesarrolloSostenible/ProduccionLimpia/ampl_residuos_liquidos.pdf).
- Miot, J., Morin, G., Skouri-Panet, F., Férard, C., Poitevin, A. et al. (2009). Speciation of arsenic in *Euglena gracilis* cells exposed to As(V). *Environmental Science and Technology*, 43 (9), 3315-3321. <https://doi.org/10.1021/es802833s>.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H. y Johns, C. (1988). Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science and Technology*, 22 (4), 432-437. <https://doi.org/10.1021/es00169a011>.
- Morello, E., Haywood, M., Brewer, D., Apte, S., Asmund, G. et al. (2016). The ecological impacts of submarine tailings placement. En: Hughes, R.N., Hughes, D.J., Smith, I.P. y Dale, A.C (Eds.) *Oceanography and marine biology: An annual review, vol. 54*, CRC Press, Boca Raton, p. 315-366. <https://doi.org/10.1201/9781315368597-7>.
- Mudd, G.M., Roche, C., Northey, S.A., Jowitt, S.M. y Gamato, G. (2020). Mining in Papua New Guinea: A complex story of trends, impacts and governance. *Science of The Total Environment*, 741, 140375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140375>.
- Mun, Y., Palinkaš, S.S., Forwick, M., Junttila, J., Pedersen, K.B. et al. (2020). Stability of Cu-sulfides in submarine tailing disposals: A case study from Repparfjorden, Northern Norway. *Minerals*, 10 (2). <https://doi.org/10.3390/min10020169>.
- Neff, J.M. (1997). Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16 (5), 917-927. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160511>.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J. y Prarr, A.R. (1995). Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (9), 1773-1786. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00081-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00081-A).
- Newman, D.K., Beveridge, T.J. y Morel, F. (1997). Precipitation of arsenic trisulfide by desulfotomaculum auripigmentum. *Applied and Environmental Microbiology*, 63 (5), 2022-2028. <https://doi.org/10.1128/aem.63.5.2022-2028.1997>.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R. y Rivera, N. (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101 (38), 13703-13708. <https://doi.org/10.1073/pnas.0402775101>.
- Odhiambo, B.K., Macdonald, R.W., O'Brien, M.C., Harper, J.R. y Yunker, M.B. (1996). Transport and fate of mine tailings in a coastal fjord of British Columbia as inferred from the sediment record. *Science of the Total Environment*, 191 (1-2), 77-94. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05250-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05250-3).
- Oyarzun, R., Higuera, P. y Lillo, J. (2011). *Minería Ambiental. Una introducción a los Impactos y su Remediación*. Ediciones GEMM - Aula2punto.net, 341 p. [http://www.aulados.net/GEMM/Libros\\_Manuales/Libro\\_Mineria\\_MA.pdf](http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/Libro_Mineria_MA.pdf)
- Oyarzun, R., Manteca Martínez, J.I., López García, J.A. y Carmona, C. (2013). An account of the events that led to full bay infilling with sulfide tailings at Portman (Spain), and the search for «black swans» in a potential land reclamation scenario. *Science of the Total Environment*, 454-455, 245-249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.030>.
- Paktunc, D. y Bruggeman, K. (2010). Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Applied Geochemistry*, 25 (5), 674-683. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.021>.

- Peřestá, M., Drahota, P., Culka, A., Matoušek, T. y Mihaljevič, M. (2022). Impact of organic matter on As sulfidation in wetlands: An in situ experiment. *Science of the Total Environment*, 819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152008>.
- Pauc, H. y Thibault, M. (1976). L'hydrodynamique et la dynamique des matériaux en suspension en baie de Portman (province de Murcie, Espagne). *Bulletin Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, 3, 211-221.
- Pavía-Balius, A. (2014). Proyecto constructivo del puerto deportivo de la Bahía de Portman. Departamento de Ingeniería Hidráulica, Marítima y Ambiental. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports. UPC BarcelonaTech. Tesina de especialidad, 739 p. <http://hdl.handle.net/2099.1/23182>.
- Payo-Payo, M., Jacinto, R.S., Lastras, G., Rabineau, M., Puig, P. et al. (2017). Numerical modeling of bottom trawling-induced sediment transport and accumulation in La Fonera submarine canyon, northwestern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 386, 107-125. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2017.02.015>.
- Peña, J.A., Manteca, J.I., Martínez-Pagán, P. y Teixidó, T. (2013). Magnetic gradient map of the mine tailings in Portman Bay (Murcia, Spain) and its contribution to the understanding of the bay infilling process. *Journal of Applied Geophysics*, 95, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2013.05.011>
- Pérez de Perceval Verde, M.A., Manteca, J.I. y López-Morell, M.A. (2010). Patrimonio minero de la Región de Murcia. Áreas. *Revista Internacional de Ciencias Sociales*, 29, 140-147. <https://revistas.um.es/areas/article/view/115621>.
- Pinna, A. (2013). Evidencias morfológicas de la evolución del nivel del mar en el margen continental entre el Mar Menor y el golfo de Almería (Mediterráneo Occidental). *Máster en Ciencias del Mar: Oceanografía y Gestión del Medio Marino. Universitat de Barcelona, Trabajo de Fin de Máster*, 29 p.
- Prieur, L. y Sournia, A. (1994). «Almofront-1» (April-May 1991): an interdisciplinary study of the Almeria-Oran geostrophic front, SW Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 5 (3-5), 187-203. [https://doi.org/10.1016/0924-7963\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0924-7963(94)90046-9).
- PT Freeport Indonesia. (2016). Controlled riverine tailings management at PT Freeport Indonesia. Affiliate of Freeport-McMoran. Phoenix, Arizona, Estados Unidos, 834 p.
- Puig, P., Canals, M., Company, J.B., Martín, J., Amblàs, D. et al. (2012). Ploughing the deep sea floor. *Nature*, 489, 286-289. <https://doi.org/10.1038/nature11410>.
- Ramirez-Llodra, E. (2019). Guidelines and best available techniques for submarine tailings disposal in Norwegian fjords: Recommendations from the NYKOS project. Norwegian Institute for Water Research, 41 p. <http://hdl.handle.net/11250/2632582>.
- Ramirez-Llodra, E., Trannum, H.C., Evenset, A., Levin, L.A., Andersson, M. et al. (2015). Submarine and deep-sea mine tailing placements: A review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally. *Marine Pollution Bulletin*, 97 (1-2), 13-35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.062>.
- Ramirez-Llodra, E., Cecilie, H., Andersen, G.S., Baeten, N.J., Brooks, S.J. y Escudero-o, C. (2022). New insights into submarine tailing disposal for a reduced environmental footprint: Lessons learnt from Norwegian fjords. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113150. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113150>.

- Ravel, B. y Newville, M. (2005). ATHENA and ARTEMIS: Interactive graphical data analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta*, 1007-1010. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a01007>.
- Riba, O. (1997). *Diccionari de geologia*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans: Enciclopèdia Catalana, 1997. Diccionaris d'Enciclopèdia Catalana. Diccionaris Temàtics. <https://doi.org/10.2436/10.2000.03.1>.
- Richter, T.O., Van Der Gaast, S., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R. et al. (2006). The Avaatech XRF coresScanner: Technical description and applications to NE Atlantic sediments. *Geological Society Special Publication*, 267, 39-50. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03>.
- Roche, C., Thygesen, K. y Baker, E. (2017). *Mine tailings storage: safety is no accident*. UNEP Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme, GRID-Arendal, 70 p. <https://www.grida.no/publications/383>.
- Rodés, N. (2019). *El dipòsit de residus miners de la badia de Portmán, Múrcia: geometria, estructura i estabilitat*. Grau en Ciències del Mar: Oceanografia y Gestión del Medio Marino. Universitat de Barcelona, 62.
- Rodriguez-Freire, L., Moore, S.E., Sierra-alvarez, R., Root, R.A., Chorover, J. et al. (2016). Arsenic remediation by formation of arsenic sulfide minerals in a continuous anaerobic bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 113 (3), 522-530. <https://doi.org/10.1002/bit.25825>.
- Rodríguez-Pachecho, R., García, G., Caparrós-Rios, A.V., Robles-Arenas, V.M., García-García, C. et al. (2023). Mineralogy, geochemistry and environmental hazards of different types of mining waste from a former mediterranean metal mining area. *Land*, 12 (499), 23. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/land12020499>.
- Rogers, J. y Li, X.C. (2002). Environmental impact of diamond mining on continental shelf sediments off southern Namibia. *Quaternary International*, 92 (1), 101-112. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(01\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(01)00118-5).
- Rohl, U. y Abrams, L.J. (2000). High-resolution, downhole, and nondestructive core measurements from Sites 999 and 1001 in the Caribbean Sea: Application to the Late Paleocene Thermal Maximum. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*, 165, 191-203. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.165.009.2000>.
- Ross, P.S., Bourke, A. y Fresia, B. (2013). A multi-sensor logger for rock cores: Methodology and preliminary results from the Matagami mining camp, Canada. *Ore Geology Reviews*, 53, 93-111. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.002>.
- Rosyida, I., Khan, W. y Sasaoka, M. (2018). Marginalization of a coastal resource-dependent community: A study on Tin Mining in Indonesia. *Extractive Industries and Society*, 5 (1), 165-176. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.11.002>.
- Rothwell, R.G., Hoogakker, B., Thomson, J., Croudace, I.W. y Frenz, M. (2006). Turbidite emplacement on the southern Balearic Abyssal Plain (western Mediterranean Sea) during Marine Isotope Stages 1-3: An application of ITRAX XRF scanning of sediment cores to lithostratigraphic analysis. *Geological Society Special Publication*, 267 (Haschke), 79-98. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.06>.
- Ruiz, J.M., Guillén, J.E., Ramos-Segura, A. y Otero, M.M. (2015). Atlas de las praderas marinas de España. En *IEO/IEL/UICN*. Murcia-Alicante-Málaga, 1ª ed., vol 15, 681 p.
- Ryu, B.J., Collett, T.S., Riedel, M., Kim, G.Y., Chun, J.H. et al. (2013). Scientific results of the Second Gas Hydrate Drilling Expedition in the Ulleung Basin (UBGH2). *Marine and Petroleum Geology*, 47, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.07.007>.

- Sanchez-Vidal, A., Canals, M., de Haan, W.P., Romero, J. y Veny, M. (2021). Seagrasses provide a novel ecosystem service by trapping marine plastics. *Scientific Reports*, 11 (1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79370-3>.
- Schnitzler, N., Ross, P.S. y Gloaguen, E. (2019). Using machine learning to estimate a key missing geochemical variable in mining exploration: Application of the Random Forest algorithm to multi-sensor core logging data. *Journal of Geochemical Exploration*, 205, 106344. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106344>.
- Schoonen, M.A.A. (2004). Mechanisms of sedimentary pyrite formation. *Special Paper of the Geological Society of America*, 379, 117-134. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2379-5.117>.
- Scott, S.D. (2011). Marine minerals: Their occurrences, exploration and exploitation. *OCEANS'11 MTS/IEEE KONA*, 1-8. <https://doi.org/10.23919/OCEANS.2011.6107119>.
- Serrano, F., Sanz De Galdeano, C., El Kadiri, K., Guerra-Merchán, A., López-Garrido, A.C. et al. (2006). Oligocene-early Miocene transgressive cover of the Betic-Rif Internal Zone. Revision of its geologic significance. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 99 (2), 237-253. <https://doi.org/10.1007/s00015-006-1186-9>
- Sharma, R. (2015). Environmental Issues of deep-sea mining. *Procedia Earth and Planetary Science*, 11, 204-211. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.06.026>.
- Sharma, R. (2017). *Deep-sea mining. Resource potential, technical and environmental considerations*. Springer Cham, 535 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52557-0>.
- Shimmield, T.M., Black, K.D., Howe, J.A., Hughes, D.J. y Sherwin, T. (2010). *Independent evaluation of deep-sea mine tailings placement (DSTP) in PNG*. Project Number: 8.ACP.PNG.18-B/15 - Final Report. SAMS Research Services Limited, 295 p.
- Shreekant, R.L., Aruna, M. y Vardhan, H. (2016). Utilisation of mine waste in the construction industry - A critical review. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 9 (1), 182-195. <http://idr.nitk.ac.in/jspui/handle/123456789/13699>.
- Siegbahn, K. (1965). *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*. North Holland Publishing Company, 862 p. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-07296-1>.
- Simonelli, L., Marini, C., Olszewski, W., Ávila Pérez, N., Ramanan, N. et al. (2016). CLAESS: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. *Cogent Physics*, 3 (1). <https://doi.org/10.1080/23311940.2016.1231987>.
- Sims, D.B. y Francis, A. (2010). Anthropogenic influences on geogenic trace elements and contamination in wash sediments from historical mining activities in the Carnation Wash system, Nelson, Nevada (USA). *International Journal of Soil, Sediment and Water*, 3 (1), 2. <https://scholarworks.umass.edu/intljssw>.
- Sindern, S., Tremöhlen, M., Dsikowitzky, L., Gronen, L., Schwarzbauer, J. et al. (2016). Heavy metals in river and coast sediments of the Jakarta Bay region (Indonesia) — Geogenic versus anthropogenic sources. *Marine Pollution Bulletin*, 110 (2), 624-633. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.003>.
- Smedley, P. y Kinniburgh, D.. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17 (5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Smith, N.T., Shreeve, J. y Kuras, O. (2020). Multi-sensor core logging (MSCL) and X-ray computed tomography imaging of borehole core to aid 3D geological modelling of poorly exposed unconsolidated

- superficial sediments underlying complex industrial sites: An example from Sellafield nuclear site, UK. *Journal of Applied Geophysics*, 178, 104084. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2020.104084>.
- Soldán, P., Pavonič, M., Bouček, J. y Kokeš, J. (2001). Baia Mare accident - Brief ecotoxicological report of Czech experts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49 (3), 255-261. <https://doi.org/10.1006/eesa.2001.2070>.
- Solomon, D., Lehmann, J., Zarruk, K.K., Dathe, J., Kinyangi, J., Liang, B. y Machado, S. (2011). Speciation and long- and short-term molecular-level dynamics of doil organic sulfur studied by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*, 40 (3), 704-718. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0061>.
- Søndergaard, J. y Mosbech, A. (2022). Mining pollution in Greenland - the lesson learned: A review of 50 years of environmental studies and monitoring. *Science of the Total Environment*, 812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152373>.
- Sternal, B., Junttila, J., Skirbekk, K., Forwick, M., Carroll, J.L. et al. (2017). The impact of submarine copper mine tailing disposal from the 1970s on Repparfjorden, northern Norway. *Marine Pollution Bulletin*, 120 (1-2), 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.054>.
- Sun, J., Hong, Y., Guo, J., Yang, J., Huang, D. et al. (2019). Arsenite removal without thioarsenite formation in a sulfidogenic system driven by sulfur reducing bacteria under acidic conditions. *Water Research*, 151, 362-370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.027>.
- Suzuki, K., Takayama, T. y Fujii, T. (2015). Density structure report from logging-while-drilling data and core data at the first offshore gas production test site on Daini-Atsumi Knoll around eastern Nankai Trough. *Marine and Petroleum Geology*, 66, 388-395. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.02.026>.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. y Sutton, D.J. (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>.
- Teichert, C. (1958). Concepts of Facies. *AAPG Bulletin*, 42, 2718-2744. <https://doi.org/10.1306/0BDA5C0C-16BD-11D7-8645000102C1865D>.
- Telesca, L., Belluscio, A., Criscoli, A., Ardizzone, G., Apostolaki, E.T. et al. (2015). Seagrass meadows (*Posidonia oceanica*) distribution and trajectories of change. *Scientific Reports*, 5, 1-14. <https://doi.org/10.1038/srep12505>.
- Tjallingii, R., Röhl, U., Kölling, M. y Bickert, T. (2007). Influence of the water content on X-ray fluorescence corescanning measurements in soft marine sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8 (2), 1-12. <https://doi.org/10.1029/2006GC001393>.
- Tonai, S., Kubo, Y., Tsang, M.Y., Bowden, S., Ide, K. et al. (2019). A new method for quality control of geological cores by X-Ray computed tomography: Application in IODP expedition 370. *Frontiers in Earth Science*, 7, 1-13. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00117>.
- Trannum, H.C., Borgersen, G., Oug, E., Glette, T., Brooks, L. et al. (2019). Epifaunal and infaunal responses to submarine mine tailings in a Norwegian fjord. *Marine Pollution Bulletin*, 149 (0349), 110560. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110560>.
- Trannum, H.C., Næss, R. y Gundersen, H. (2020). Macrofaunal colonization of mine tailings impacted sediments. *Science of the Total Environment*, 708 (0349). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134866>.

- Twardowska, I. y Kyziol, J. (2003). Sorption of metals onto natural organic matter as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode. *Environment International*, 28 (8), 783-791. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00106-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00106-X).
- Vairavamurthy, A., Zhou, W., Eglinton, T. y Manowitz, B. (1994). Sulfonates: A novel class of organic sulfur compounds in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (21), 4681-4687. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90200-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90200-3).
- Vardy, M.E., L'Heureux, J.S., Vanneste, M., Longva, O., Steiner, A. et al. (2012). Multidisciplinary investigation of a shallow near-shore landslide, Finneidfjord, Norway. *Near Surface Geophysics*, 10 (4), 267-277. <https://doi.org/10.3997/1873-2012022>.
- Vare, L.L., Baker, M.C., Howe, J.A., Levin, L.A., Neira, C. et al. (2018). Scientific considerations for the assessment and management of mine tailings disposal in the deep sea. *Frontiers in Marine Science*, 5, 1-14. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00017>.
- Vargas-Yáñez, M., Plaza, F., García-Lafuente, J., Sarhan, T., Vargas, J.M. et al. (2002). About the seasonal variability of the Alboran Sea circulation. *Journal of Marine Systems*, 35 (3-4), 229-248. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(02)00128-8).
- Vatandoost, A., Fullagar, P. y Roach, M. (2008). Automated multi-sensor petrophysical core logging. *Exploration Geophysics*, 39 (3), 181-188. <https://doi.org/10.1071/EG08020>.
- Vogt, C. (2013). *International assessment of marine and riverine disposal of mine tailings*. London: Secretariat, London Convention/London Protocol International Maritime Organization London, England; United Nations Environment Programme—Global Program of Action, 138 p.
- Walder, I. (2015). *Sub-sea tailings deposition. Evaluation guideline - prSN/TR-9432*. A guideline for characterization of tailings intended for sub-sea deposition, de deposition site and receiving environment. Norwegian Mineral Industry, Report No.2, 110 p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4959.5366>.
- Walsh, J.P. y Nittrouer, C.A. (2003). Contrasting styles of off-shelf sediment accumulation in new guinea. *Marine Geology*, 196 (3-4), 105-125. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00069-0).
- Wang, Y., Rong, Z., Tang, X. y Cao, S. (2019). Design of scorodite@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell materials and the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> shell prevents leaching of arsenic from scorodite in neutral and alkaline environments. *Coatings*, 9 (8). <https://doi.org/10.3390/coatings9080523>.
- Warren, L.A. y Haack, E.A. (2001). Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54 (4), 261-320. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00032-0).
- Weber, M.E., Niessen, F., Kuhn, G. y Wiedicke, M.H. (1997). Calibration and application of marine sedimentary physical properties using a multi-sensor core logger. *Marine Geology*, 136 (3-4), 151-172. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(96\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(96)00071-0).
- Weber, M.E., Wiedicke, M.H., Kudrass, H.R., Hübscher, C. y Erlenkeuser, H. (1997). Active growth of the Bengal Fan during sea-level rise and highstand. *Geology*, 25 (4), 315-318. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0315:AGOTBF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0315:AGOTBF>2.3.CO;2)
- Weltje, G.J. y Tjallingii, R. (2008). Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*, 274 (3-4), 423-438. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054>.



- Wise, M. (2021). Gemstones and gem minerals. En: Alderton, D. y Elias, S.A. (Eds.) *Encyclopedia of Geology*, Smithsonian Institution, Washington DC, Estados Unidos, p. 523-537. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00083-7>.
- Xia, K., Weesner, F., Bleam, W.F., Helmke, P.A., Bloom, P.R. et al. (1998). XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances. *Soil Science Society of America Journal*, 62 (5), 1240-1246. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200050014x>.
- Zarokanellos, N.D., Rudnick, D.L., Garcia-Jove, M., Mourre, B., Ruiz, S. et al. (2022). Frontal dynamics in the Alboran Sea: 1. Coherent 3d pathways at the Almeria-Oran front using underwater glider observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 127 (3). <https://doi.org/https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2021JC017405>.
- Zhou, L., Liu, J., Saito, Y., Gao, M., Diao, S. et al. (2016). Modern sediment characteristics and accumulation rates from the delta front to prodelta of the Yellow River (Huanghe). *Geo-Marine Letters*, 36 (4), 247-258. <https://doi.org/10.1007/s00367-016-0442-x>.
- 

## ENLACES

- Aulados. Geología, botánica, medioambiente y sociedad. Portal de Cursos y Documentos On-line. [www.aulados.net](http://www.aulados.net) [consultado el 11/09/2022].
- Banktrack, (2016). Solwara 1 Deep Sea Mining Project, Papua New Guinea. Creado el 31 de julio, 2016 y actualizado el 1 de noviembre del 2019. [https://www.banktrack.org/project/solwara\\_1](https://www.banktrack.org/project/solwara_1) [consultado el 21/05/2022].
- Climate-Data. Clima en La Unión (Región de Murcia, España). <https://es.climate-data.org/europe/espana/region-de-murcia/la-union-31190/> [Consultado el 28/02/2023].
- Contrataciones del Estado (2022). Actualización del proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán, TM de la Unión (Murcia). Licitaciones. D.G. de la Costa y el Mar. [https://contrataciondelestado.es/wps/poc?uri=deeplink:detalle\\_licitacion&idEvl=8gLfUz5eDxvYnTkQN0%2FZA%3D%3D](https://contrataciondelestado.es/wps/poc?uri=deeplink:detalle_licitacion&idEvl=8gLfUz5eDxvYnTkQN0%2FZA%3D%3D) [Consultado el 27/09/2022]
- Cummins (2021). Types of mining methods. <https://www.cummins.com/engines/mining/types-of-mining>. [Consultado el 22/10/2021].
- EMODnet, European Marine Observation and Data Network. Understanding the topography of the European seas. Bathymetry viewing and download service. <https://portal.emodnet-bathymetry.eu/> [consultado el 29/12/2021].
- ICMM, International Council on Mining and Metals (2022). La explotación minera. <https://www.icmm.com/es/mineria-y-los-metales/acerca-de-la-mineria/la-explotacion-minera> [consultado el 18/05/2022].
- La Moncloa (2015). Contratación del proyecto de regeneración y adecuación ambiental de la bahía de Portmán en La Unión (Murcia). Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Publicado el 19/05/2015. <https://www.lamoncloa.gob.es/consejodem Ministros/Paginas/enlaces/190615enlacebahia.aspx> [consultado el 16/12/2021].
- La Verdad (2019). Acciona recurre al Supremo y complica más al Ministerio la nueva licitación de Portmán. Publicado el 16/10/2019. <https://www.laverdad.es/murcia/otros-municipios/acciona-recurre-supremo-20191016005909-ntvo.html> [consultado el 16/12/2019].

- Mindat. The online mineral and locality database. [www.mindat.org](http://www.mindat.org) [consultado el 25/02/2023].
- Ministerio de la Minería del Gobierno de Chile (2022). ¿Qué es la minería? Tipos de minerales. <https://www.minmineria.cl/?casas=tipos-de-minerales> [consultado el 31/01/2022].
- MITECO, Ministerio para la Transición Ecológica y el reto demográfico (2021). Sitio web de Minería y Explosivos. <https://energia.gob.es/mineria/Paginas/Index.aspx> [consultado el 21/10/2021].
- <https://dle.rae.es/yacimiento>: Diccionario de la lengua española. Real Academia Española [consultado el 18/05/2022].
- SGMa, Servicio Geológico Mexicano (2020). Explotación minera. Publicado el 02/09/2020. [https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\\_geologicas/Explotacion-minera.html](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Explotacion-minera.html) [consultado el 21/10/2021].
- SGMb, Servicio Geológico Mexicano (2020). Clasificación de los yacimientos minerales. Publicado el 03/09/2020. [https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\\_geologicas/Clasificacion-de-yacimientos-minerales.html](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Clasificacion-de-yacimientos-minerales.html) [consultado el 26/11/2021].
- SGMc, Servicio Geológico Mexicano (2020). Beneficio y transformación de minerales. Publicado el 02/09/2020. [https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\\_geologicas/Beneficio-y-transformacion--minerales.html](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Beneficio-y-transformacion--minerales.html) [consultado el 29/10/2021].
- SGU, Geological Survey of Sweden (2021). Mine water and mine waste management. ITP308 report. <https://www.sgu.se/en/itp308/knowledge-platform/introductory-knowledge-module/> [consultado el 01/12/2021].
- SIOM, Servicio de Información Oceanográfica de la Región de Murcia. Descripción oceanográfica del litoral de la Región de Murcia. <https://siom-murcia.hub.arcgis.com/> [consultado el 14/10/2022].
- The Guardian (2019). Collapse of PNG deep-sea mining venture sparks calls for moratorium. Autor: Ben Doherty. Publicado el 15 de septiembre del 2019. <https://www.theguardian.com/world/2019/sep/16/collapse-of-png-deep-sea-mining-venture-sparks-calls-for-moratorium> [consultado el 21/05/2022].
- Weather Spark. El clima y tiempo promedio en todo el año en La Unión. <https://es.weatherspark.com/y/42415/Clima-promedio-en-La-Uni%C3%B3n-Espa%C3%B1a-durante-todo-el-a%C3%B1o> [consultado el 28/02/2023].
- WMD, World Mining Data. Mineral resources program. Online spatial data. Global map of major ore deposits. Regional and Sectoral Groups. Regional Groups of Producer Countries. <https://www.world-mining-data.info> [consultado el 28/02/2023].



# ANEXOS

---



## ANEXO 1: LISTADO DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

<b>AGI</b>	<b>American Geological Institute</b>
<b>AW</b>	<i>Atlantic Water</i> (agua atlántica)
<b>B/O</b>	Buque oceanográfico
<b>BOE</b>	Boletín Oficial del Estado
<b>BORM</b>	Boletín Oficial de la Región de Murcia
<b>BSE</b>	<i>Backscattered electrons</i> (electrones retrodispersados)
<b>CARM</b>	Comunidad Autónoma de la Región de Murcia
<b>CCiTUB</b>	<i>Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona</i>
<b>CEDEX</b>	Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas
<b>CERN</b>	<i>Conseil Européen pour la Recherche Nucleaire</i>
<b>CI</b>	Carbono inorgánico
<b>CO</b>	Carbono orgánico
<b>CT</b>	Carbono total
<b>CTD</b>	<i>Coastal shallow-water tailings disposal</i> (depósito de relaves en aguas costeras someras)
<b>DAM</b>	Drenaje ácido de mina
<b>DAS</b>	Descargas de Aguas Submarinas ( <i>submarine groundwater discharge</i> )
<b>DIC</b>	<i>Dissolved inorganic carbon</i> (carbono inorgánico disuelto)
<b>DOC</b>	<i>Dissolved organic carbon</i> (carbono orgánico disuelto)
<b>DOUE</b>	Diario Oficial de la Unión Europea
<b>DSTP</b>	<i>Deep sea tailings placement</i> (depósito de relaves en aguas profundas)
<b>DTO-UB</b>	<i>Departament de Dinàmica de la Terra i de l'Oceà</i>
<b>EDX</b>	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva)
<b>EXAFS</b>	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i> (espectroscopía de absorción de rayos-X extendida de estructura fina)
<b>FCT-UB</b>	<i>Facultat de Ciències de la Terra de la Universitat de Barcelona</i>
<b>GC</b>	<i>Gravity core</i> (testigo de gravedad)
<b>GD</b>	Gamma density (densidad gamma)
<b>ICP-MS</b>	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (espectrómetro de masas con plasma acoplado)
<b>ICP-OES</b>	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> (espectrómetro de emisión óptica)
<b>IEC</b>	Institut d'Estudis Catalans
<b>IEO</b>	Instituto Español de Oceanografía
<b>IGME</b>	Instituto Geológico y Minero de España
<b>IGN</b>	Instituto Geográfico Nacional
<b>LCF</b>	<i>Linear Combination Fitting</i>
<b>LHC</b>	<i>Large Hadron Collider</i> (gran colisionador de hadrones)
<b>LRSC</b>	Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados
<b>MAGRAMA</b>	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medioambiente

<b>MAW</b>	<i>Modified Atlantic Water</i> (agua atlántica modificada)
<b>MC</b>	<i>Multicore</i> (testigo múltiple)
<b>MCNB</b>	<i>Museu de Ciències Naturals de Barcelona</i>
<b>MF</b>	Ministerio de Fomento
<b>MINECO</b>	Ministerio de Economía y Competitividad
<b>MITECO</b>	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
<b>MMA</b>	Ministerio de Medio Ambiente
<b>MOPTMA</b>	Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medioambiente
<b>MS</b>	<i>Magnetic susceptibility</i> (susceptibilidad magnética)
<b>MSCL</b>	<i>Multisensor core logger</i> (perfilador de múltiples sensores)
<b>MTD</b>	<i>Marine tailings disposal</i> (almacenamiento de relaves en el mar)
<b>NCR</b>	<i>Non-contact resistivity</i> (resistividad eléctrica sin contacto)
<b>NUREIEV</b>	NUevos REtos en la investigación de cañones submarinos: Indicadores del Estado ambiental y Variabilidad espacio-temporal – El papel de los temporales (proyecto de investigación)
<b>NUREIEVA</b>	NUevos REtos de Investigación en el ambiente Extremo de los Vertidos mineros de la Bahía de Portmán; aplicación de tecnologías Avanzadas (proyecto de investigación)
<b>PEX</b>	<i>Porewater exchange</i> (intercambio de aguas de porosidad)
<b>PIC</b>	<i>Particulate inorganic carbon</i> (carbono inorgánico particulado)
<b>PNOA</b>	Plan Nacional de Ortofotografía Aérea.
<b>POC</b>	<i>Particulate organic carbon</i> (carbono orgánico particulado)
<b>P-WV</b>	<i>P-Wave velocity</i> (velocidad de las ondas P)
<b>RTD</b>	<i>Riverine tailings disposal</i> (disposición fluvial de relaves)
<b>ROV</b>	<i>Remoted Operated Vehicle</i>
<b>r.p.m</b>	Revoluciones por minuto
<b>SE</b>	<i>Secondary electrons</i> (electrones secundarios)
<b>SEM</b>	<i>Scanning electron microscopy</i> (microscopía electrónica de barrido)
<b>SMMP</b>	Sociedad Minero-Metalúrgica Peñarroya
<b>SRB</b>	Sulfate Reducing Bacteria (bacterias sulfatoreductoras)
<b>STD</b>	<i>Submarine tailings disposal</i> (disposición submarina de relaves)
<b>TAC</b>	Tomografía Axial Computarizada
<b>UB</b>	<i>Universitat de Barcelona</i>
<b>UNEP</b>	<i>United Nations Environment Programme</i>
<b>XANES</b>	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> (absorción de rayos-X cerca del borde)
<b>XAS</b>	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (espectroscopía de absorción de rayos-X)
<b>XRD</b>	<i>X-ray Diffraction</i> (difracción de rayos-X)
<b>XRF</b>	<i>X-ray Fluorescence</i> (fluorescencia de rayos-X)

## ANEXO 2: MINERALOGÍA DE LAS UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS

GC	Unidad	Muestra (cm)	Qz	Cal	Arg	Dol	Sd	Ank	Py	Apy	Sph	Mag	Cv	Clc	Bt
GC05	4	11-12	43	7	0	2	0	0	5	0	0	0	0	20	23
GC19	4	25-26	39	0	0	4	0	0	10	6	0	0	0	15	26
GC40	4	30-31	45	4	0	0	0	0	6	0	0	0	0	19	26
GC44	4	26-27	34	0	0	0	0	0	9	6	0	0	0	29	23
GC55	4	20-21	26	0	0	7	0	0	0	0	3	0	0	43	20
GC60	4	17-18	29	4	0	0	0	0	7	7	0	0	0	30	23
GC05	3	37-38	29	0	0	0	8	0	6	0	0	10	0	20	26
GC05	3	56-57	26	0	0	0	12	0	2	0	0	9	0	29	22
GC08	3	47-48	32	6	0	0	8	0	3	0	0	6	0	21	24
GC09	3	29-30	33	2	0	0	19	3	0	0	1	0	0	24	18
GC10	3	58-59	35	0	0	0	8	0	9	0	0	0	0	36	11
GC10	3	72-73	32	0	0	0	7	0	7	0	0	3	0	33	19
GC10	3	76-77	34	0	0	0	12	0	0	0	1	3	0	26	25
GC12	3	47-48	36	0	0	0	2	0	8	0	0	6	0	25	23
GC13	3	6-7	22	0	0	0	6	0	7	0	0	6	0	43	16
GC17	3	63-64	32	10	0	0	7	0	0	0	0	3	0	25	23
GC18	3	50-51	11	0	0	0	26	2	20	0	0	3	0	14	25
GC19	3	57-58	23	0	0	5	27	0	13	0	0	3	0	19	11
GC20	3	26-27	29	13	0	0	8	5	9	0	0	0	0	22	14
GC45	3	58-59	35	0	0	0	11	0	0	0	1	0	0	24	28
GC52	3	10-11	38	9	0	0	0	0	3	0	0	0	0	36	13
GC53	3	9-10	32	22	0	10	7	0	0	0	0	0	0	17	13
GC60	3	44-45	42	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23	25
GC05	2	81-82	31	31	0	11	0	0	0	0	0	0	0	11	15
GC05	2	95-96	32	25	0	14	0	0	0	0	0	0	0	15	15
GC17	2	77-78	31	15	0	6	8	0	0	0	0	8	0	15	18
GC17	2	9-10	30	26	0	10	0	0	0	0	0	0	0	14	21
GC17	2	23-24	42	23	7	5	0	0	0	0	0	11	0	7	5
GC27	2	39-40	26	28	0	7	0	0	0	0	0	0	0	25	13
GC45	2	90-91	25	24	0	8	0	0	0	0	0	0	18	9	15
GC46	2	56-57	32	23	0	11	0	0	0	0	0	0	0	13	21
GC60	2	110-111	36	22	0	7	0	0	0	0	0	0	0	11	25
GC05	1	14-15	29	33	7	8	0	0	0	0	0	0	0	7	16
GC05	1	66-67	34	21	10	5	0	0	0	0	0	0	0	6	24
GC20	1	104-105	23	21	0	4	0	0	5	0	0	1	0	8	39
GC27	1	59-60	24	25	0	7	0	0	3	0	0	0	0	12	29

**Tabla A2.1.** Minerales cuantificados (%) ordenados por unidades. Cuantificación realizada con el X'Pert Highscore software. El color gris representa la Unidad 4 (U4), el verde la U3, el naranja la U2 y el amarillo la U1. Apy: arsenopirita, Ank: ankerita, Arg: aragonito; Bt: biotita; Cal: calcita; Clc: clinocloro; Cv: covellina; Dol: dolomita; Mag: magnetita; Py: pirita; Sd: siderita; Sph: esfalerita, Qz: cuarzo.



GC	Unidad	Filosilicatos	Silicatos	Ore	Carbonatos	CaCO <sub>3</sub>
GC05	4	43	86	5	9	77.8
GC19	4	41	80	16	4	0
GC40	4	45	90	6	4	100
GC44	4	52	86	15	0	0
GC55	4	63	89	3	7	0
GC60	4	53	82	14	4	100
GC05	3	46	75	24	8	0
GC05	3	51	77	23	12	0
GC08	3	45	77	17	14	42.9
GC09	3	42	75	23	24	8.3
GC10	3	47	82	17	8	0
GC10	3	52	84	17	7	0
GC10	3	51	85	16	12	0
GC12	3	48	84	16	2	0
GC13	3	59	81	19	6	0
GC17	3	48	80	10	17	58.8
GC18	3	39	50	51	28	0
GC19	3	30	53	43	32	0
GC20	3	36	65	22	26	50
GC45	3	52	87	12	11	0
GC52	3	49	87	3	9	100
GC53	3	30	62	7	39	56.4
GC60	3	48	90	0	10	100
GC05	2	26	57	0	42	73.8
GC05	2	30	62	0	39	64.1
GC17	2	33	64	16	29	51.7
GC17	2	35	65	0	36	72.2
GC17	2	12	54	11	35	85.7
GC27	2	38	64	0	35	80
GC45	2	24	49	18	32	75
GC46	2	34	66	0	34	67.6
GC60	2	36	72	0	29	75.9
GC05	1	23	52	0	48	83.3
GC05	1	30	64	0	36	86.1
GC20	1	47	70	6	25	84
GC27	1	41	65	3	32	78.1

**Tabla A2.2.** Grupos minerales (%) ordenados por unidades. Cuantificación realizada con el X'Pert Highscore software. El color gris representa la Unidad 4 (U4), el verde la U3, el naranja la U2 y el amarillo la U1. Silicatos = Qz+Clc+Bt; Carbonatos = Cal+Arg+Dol+Sd; Filosilicatos = Clc + Bt; Mineralización = Sd+Py+Mag. Para el cálculo del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) se ha empleado la ecuación 2 de la [sección 2.3.8](#) teniendo en cuenta que el CaCO<sub>3</sub> es la suma de calcita y aragonito.





# ANEXO 4: DESARROLLO DE UNA SESIÓN DE TRABAJO

## CON TESTIGOS EN EL LABORATORIO CORELAB

### 1. Pasos previos

Antes de comenzar la apertura de testigos es necesario preparar tanto los laboratorios como los útiles a emplear para ser lo más eficientes posibles. Para abrir y fotografiar los testigos se trabajará en dos laboratorios, el CORELAB y la Litoteca (UB). Una vez preparados ambos laboratorios, los testigos se trasladarán ya a la litoteca.

#### Laboratorio de xrf

En este laboratorio se encuentra el XRF core scanner, el cual, además de analizar la composición elemental de los materiales mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, también permite fotografiar los testigos y obtener datos en espacios de color RGB – *red, green, blue* – y en CIE- $L^*a^*b^*$  – luminosidad, posición entre rojo y verde, y posición entre amarillo y azul, respectivamente – (<https://www.avaatech.com/xrf-core-scanner/camera/>).

El XRF (Fig. A4.1A y B) tiene una serie de botones y comandos que se utilizarán para poner en marcha el instrumento, abrir el compartimento de los testigos y otras operaciones. En primer lugar, hay que preparar el laboratorio y, para ello:

- Se encienden las luces tanto del laboratorio como del XRF unos 30 minutos antes de empezar a realizar las fotografías de los testigos, para que las luces alcancen su grado de luminosidad máxima → [Botón “*Light camera*”]
- Se abre la puerta del compartimento de los testigos del XRF → [Botón “*Open door*”]
- Se enciende el ordenador

Hay que tener en cuenta que se puede aportar información al XRF de manera manual (*local button*) o mediante el ordenador (*remote button*) (Fig. A4.1C).



**Figura A4.1.** (A) XRF core scanner del CORELAB, Universitat de Barcelona. (B) Sección de botones y pantalla de comandos del XRF core scanner. (C) Zoom de la pantalla de comandos.

## Litoteca

La litoteca es el lugar donde se realiza la apertura y la descripción de los testigos. La misma se debe mantener limpia y ordenada, por lo que diariamente se llevarán y recogerán los útiles que vayan a emplearse, los cuales se guardan en el CORELAB. Estos útiles consisten en:

- Espátulas, rollos de cinta adhesiva, lapiceros, rotuladores, cúter, etc.
- Utensilios específicos para el corte y apertura en media caña de los testigos.
- Reglas de madera de 2 m de longitud.
- Soportes de madera para los testigos.
- Papel de plástico, rollo de bolsas de empaquetado, y selladora térmica.
- Espuma floral y/o corcho blanco para rellenar huecos.



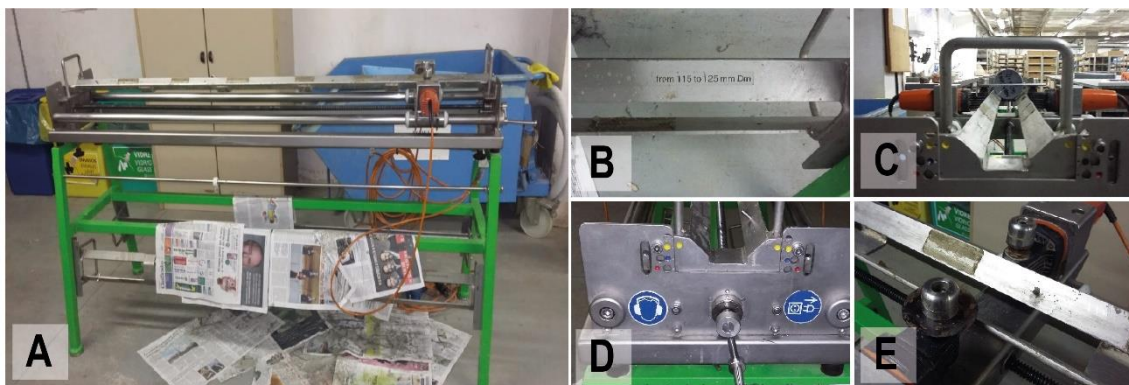
**Figura A4.2.** Útiles para el trabajo en la litoteca.

## 2. Equipo de la litoteca

### Tarea 1: apertura de testigos

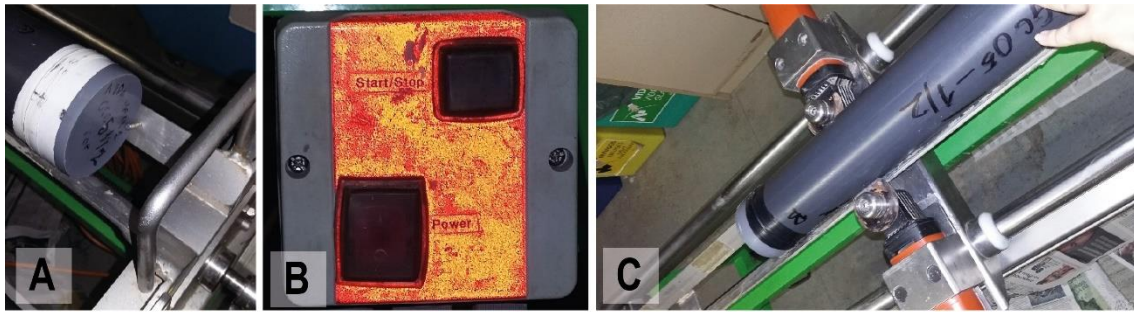
Para cortar los testigos por la mitad, en media caña, se usa una cortadora de testigos (Fig. A4.3A). El testigo se coloca sobre un soporte y se procede a su corte por los costados mediante dos sierras vibratorias situadas a la misma altura. Antes de empezar las tareas de corte, debe comprobarse que la cortadora esté correctamente ajustada, atendiendo a los siguientes aspectos:

- Que el soporte sea el adecuado para el diámetro del testigo que se vaya a cortar (Fig. A4.3B). Se dispone de tres soportes, ubicados en la parte inferior de la cortadora.
- Que el testigo esté perfectamente alineado respecto a la posición de las sierras. Para ello se utiliza algún instrumento que sirva de referencia (Fig. A4.3C). Si hubiese que modificar la altura, ésta se puede ajustar con unos tornillos que tienen la cortadora (Fig. A4.3D), tanto en los laterales (para mover el soporte arriba y abajo), como en los propios soportes de las sierras (para acercaras o alejarlas del testigo).
- Se colocan las sierras en la parte inferior de los pesos (Fig. A4.3E), y se comprueba que estén bien fijadas y lo suficientemente hacia adentro para que corten todo el grosor de la tubería de plástico así como algo de sedimento (para asegurar una buena apertura del testigo en dos medias cañas).
- Se colocan trozos de papel de periódico debajo de la máquina para absorber posibles goteos.



**Figura A4.3.** (A) Cortadora de testigos de sedimento. (B) Soporte metálico situado en la parte inferior de la cortadora; en uno de los lados están indicados los diámetros de uso recomendados. (C) Alineación del testigo con las sierras; éstas deben cortar el tubo a media altura de su diámetro para obtener dos medias cañas perfectas. (D) Tornillos de ajuste de la altura del soporte del testigo. (E) Colocación de las sierras.

A continuación, se debe colocar el testigo en el soporte para cortarlo. Hay que asegurar o empujar el testigo hacia unos tornillos que presenta la cortadora (Fig. A4.4A), para que no se mueva durante el corte. Si las sierras están hacia la derecha (más cerca de la manivela de movimiento) se ajustará frente al tornillo de la izquierda, y si están hacia el lado contrario, se ajustará frente al tornillo de la derecha (más cerca de la manivela).



**Figura A4.4.** (A) Tornillos delimitadores que sujetan el testigo durante el corte. (B) Panel de encendido de la cortadora y de las sierras; se encuentra en un lateral de la máquina. (C) Proceso de corte de un testigo.

Por último, y antes de empezar a cortar, se debe comprobar que el testigo presenta la numeración y otros códigos en cada una de las mitades que resultarán después del corte, y si no es así, habrá que escribirlos sobre el tubo allí donde corresponda. Para comenzar a cortar se pulsa el botón de *start* (Fig. A4.4B) y se gira la manivela en el sentido adecuado. Es conveniente mantener un ritmo constante, ni muy rápido ni muy lento, y tener bien sujeto el testigo con el soporte, aunque sin apretarlo demasiado. Se puede asegurar el testigo con celofán en caso de ser necesario. Una vez finalizado el corte, con unas cuchillas se raspan bien los laterales para quitar las virutas de plástico que hayan quedado adheridas, y se limpia la superficie del tubo con papel absorbente.

Problemas que pueden surgir:

- Que las dos mitades del testigo no sean iguales, con una más ancha que la otra → se modifica la altura del soporte.
- Que las sierras se desvíen porque el testigo gira durante el corte → sujetar el testigo firmemente aunque sin ejercer mucha fuerza y/o colocar celofán para evitar el giro del testigo.

Una vez cortado el testigo en dos medias cañas, éste se traslada a una mesa grande para su descripción, colocándolo perpendicularmente para que no ruede y caiga. A continuación, se efectúan los siguientes pasos:



**Figura A4.5.** (A) Uso del cúter para cortar los tapones por la mitad. (B) Herramienta en forma de arco de carpintero con un hilo de alambre que sirve para separar el sedimento en dos mitades a lo largo del testigo. (C) Alisado de la superficie del testigo.

- Con un cúter, y teniendo muchísimo cuidado, se terminan de partir los tapones de los extremos del testigo que no han sido cortados por la máquina (Fig. A4.5A).
- Se pasa una cuerda de guitarra o un hilo metálico fino y resistente por dentro del testigo (Fig. A4.5B), de un extremo a otro para así cortar y separar el sedimento (que tampoco ha sido cortado por la cortadora) en dos mitades simétricas, una para cada media caña. Es conveniente que el **sentido de movimiento sea siempre de techo a base del testigo o de la sección**. Durante esta operación, hay que evitar apoyar mucho la mano sobre el tubo para que el sedimento de su interior no vuelva a juntarse después de haber pasado el hilo metálico (sobre todo si es muy arcilloso).
- Se procede a separar cada mitad o media caña. En este punto se escoge **cuál de las dos mitades se va a guardar** (mitad de archivo o **ARCHIVE, A**) y cuál será la **mitad sobre la que se va a trabajar** (mitad de trabajo, o **WORKING, W**). La mitad en mejor estado será la W → **equipo del XRF**; mientras que la A se utilizará para describir → **equipo de la litoteca**.
- La superficie libre de la mitad W se alisará o “maquillará” (en caso de ser necesario) antes de fotografiarla. El alisado de la superficie libre se hace con unas espátulas finas con el fin de eliminar marcas que hubiera podido dejar el hilo de alambre, así como cualquier otra irregularidad (Fig. A4.5C).

## **Tarea 2: descripción de testigos**

Para describir los testigos (Fig. A4.6) se utiliza una plantilla en la que están indicadas un conjunto de propiedades, como la litología, el tamaño de grano, las estructuras sedimentarias, el color, y otras. El testigo abierto se coloca sobre unos soportes de madera y al lado se pone una regla. Se describe **de techo a base (TOP to BOTTOM)**. La minuciosidad del trabajo dependerá del grado de detalle que se requiera.



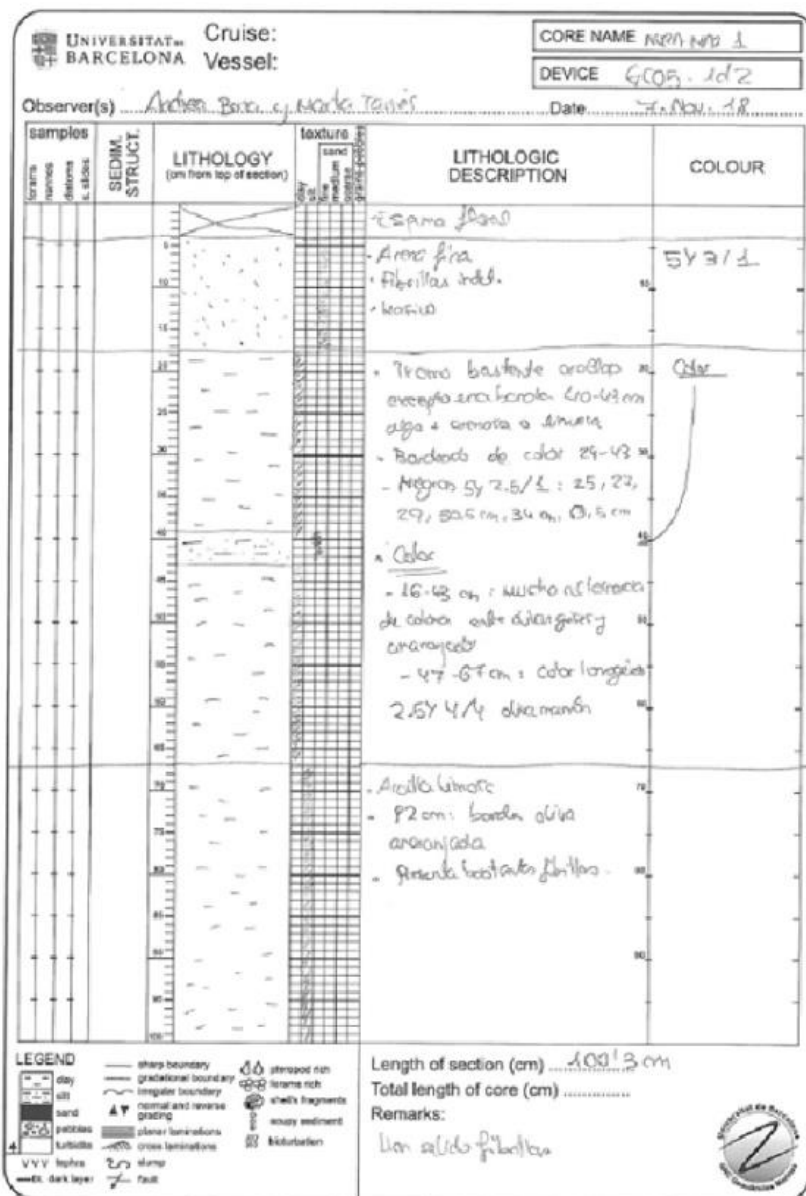
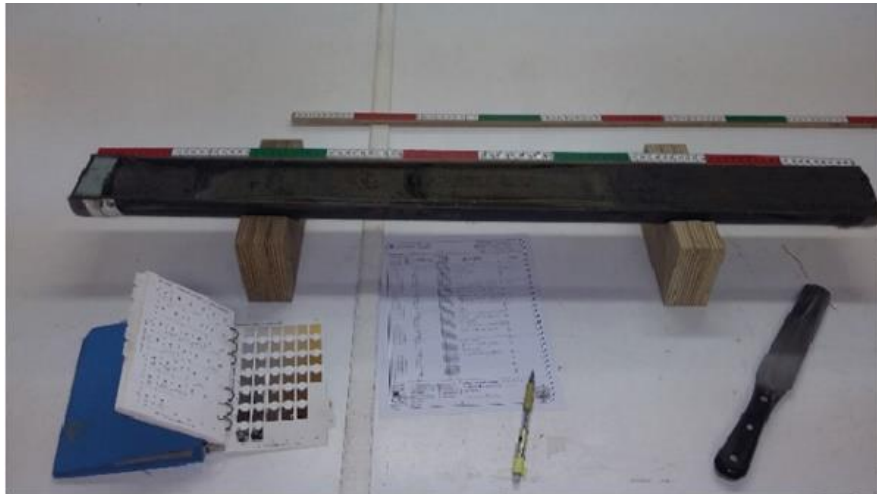


Figura A4.6. Descripción del testigo NURA-MAR-GC05\_1d2.

### Tarea 3: etiquetado de los testigos

Una vez descrito, el testigo se envuelve en una película (*film*) de plástico transparente (Fig. A4.7A) y posteriormente se introduce en una bolsa de plástico que se sella por ambos extremos y se etiqueta correctamente (Fig. A4.7B). En la etiqueta de la bolsa se debe incluir el **nombre o código del testigo, la sección, una A o W dentro de un círculo (según se trate de la mitad *archive* o *working*), y la situación del techo y la base (*top* y *bottom*)** Hay que asegurar que cada mitad del testigo se ha **introducido correctamente en la bolsa, y de acuerdo con el etiquetado** (Fig. A4.7C). La etiqueta se pone en el centro y en un lateral de la bolsa.



Figura 7. (A) Testigo envuelto en una película de plástico transparente. (B) Testigo empaquetado en la bolsa y etiquetado, tanto en el centro como en el lateral. (C) Ejemplo de etiquetado en el centro de la bolsa.

## 3. Equipo del XRF

### Tarea 1: fotografiado de testigos

En primer lugar hay que colocar correctamente el testigo en el compartimento del *XRF core scanner* (Fig. A4.8). Para ello se ajustan en primer lugar las manivelas de los extremos, apretando las ruedas para que queden bien sujetas, y después se ajustan las interiores para que el testigo quede recto. Al lado del testigo se colocará una regla para tener una escala de referencia. El 0 de esta regla se colocará en la parte interior de la pieza negra del compartimento del XRF (Fig. A4.8B), ya que ese es el 0 que detecta la máquina. Para que la regla se mantenga estable, se usan unas piezas metálicas que hay en el propio XRF (Fig. A4.8A).

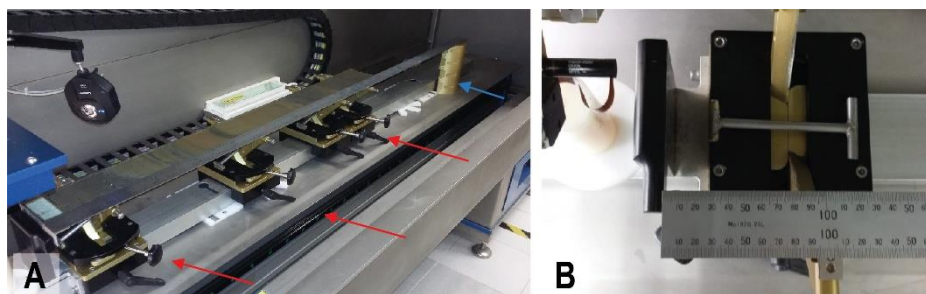
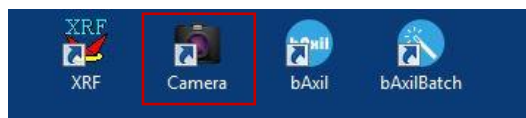


Figura 8. (A) Testigo colocado en el compartimento del *XRF core scanner*, con las manivelas (flechas rojas) ajustadas. La flecha azul indica los soportes metálicos. (B) Colocación de la regla de escala con el 0 ajustado a la pieza negra del compartimento del XRF.

Como se ha mencionado anteriormente, el *XRF core scanner* permite hacer varias operaciones, motivo por el cual dispone de varios softwares. Para la fotografía se usa el de “**Camera**” (Fig. A4.9).



**Figura A4.9.** Softwares disponibles para la obtención y tratamiento de datos e imágenes con el *XRF core scanner*. E recuadro rojo señala el software que se usa para las fotografías.

Se abre la pantalla principal del programa (Fig. A4.10A) y se procede como sigue:

- En primer lugar, hay que asegurarse de que la pantalla de comandos del *XRF core scanner* está en modo “**remote**” (ver Fig. A4.1C).
- Se pincha en el botón “**Connect to scanner**” (🖨️) - “**OK**” (Fig. A4.10A).
- En el caso de que la cámara no se hubiese calibrado antes, se clican en las opciones de “**White Calibration Scan**” y “**Black Calibration Scan**”. En la primera, se calibra la cámara en base a una baldosa blanca y, en la segunda, se tapaná la cámara. El programa indicará la apertura que necesita la cámara, la cual se puede ajustar mirando a un espejo que hay en el interior de la máquina (Fig. A4.10B). La calibración se hace una vez al año o cada dos años.
- Seguidamente hay que crear las carpetas donde se vayan a guardar las fotos (en **XRF\_Data\_Images**), y a continuación se clican en el botón de “**Measurement setup**” (🖨️) (Fig. A4.10C). Aquí se indicado dónde estarán guardadas las imágenes, el nombre del testigo o la muestra, su longitud, la apertura de la lente, y otros parámetros de interés. Las imágenes se guardan en archivos .tiff y .jpg, y también hay un archivo .txt donde se registran los datos numéricos. Para cada fotografía, se cambiarán los parámetros según corresponda. A la longitud de la muestra **se le añaden 10 unidades más**, para que la cámara barra el testigo completo.
- Se pincha el botón “**Play**” (▶️) para comenzar el barrido fotográfico. Cuando termine, se comprueba que todo esté en orden y se vuelve a dar a *measurement setup* para introducir los parámetros de la siguiente fotografía.
- Finalmente se rellenan las hojas de registro (*logsheets*), tanto en papel (libreta del laboratorio) como en el ordenador (archivo Excel). Para ello se tiene que consultar el .txt generado, ya que al final del mismo aparece la “*total length*” del testigo o muestra. Suelen estar en **XRF-Data\_Images\_[Buscarchapeta]**

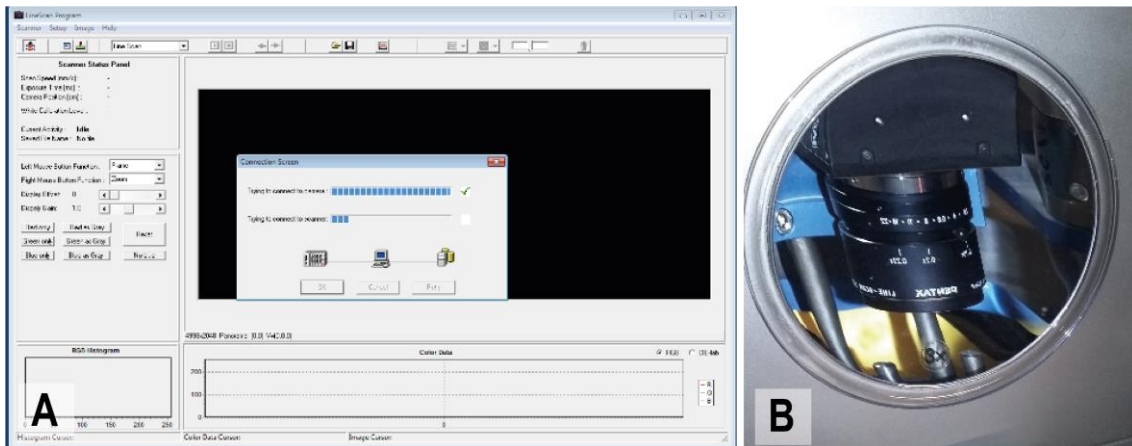


Figura A4.10. (A) Pantalla principal del ordenador que gestiona el XRF core scanner, con las opciones disponibles. (B) Espejo donde se puede regular la apertura de la cámara.

## Tarea 2: preparación para las mediciones con el XRF y MSCL

Una vez colocado el testigo sobre la mesa del laboratorio (Fig. A4.11A), hay que prepararlo para su análisis en el MSCL y en el XRF. Para ello se coloca sobre la superficie expuesta del sedimento una lámina especial transparente muy fina (*film*) que asegura mediciones correctas (favorece el acoplamiento) y evita que se manchen los instrumentos. **El rollo no se debe apoyar nunca en la mesa**, y siempre debe de estar dentro de la caja en la que se suministra. El film se coloca cuidadosamente sobre el testigo, procurando que no se formen burbujas de aire, a que sean las menos posible (el procedimiento es parecido a la colocación de una pantalla protectora transparente en un teléfono móvil). Si el testigo tuviese mucha agua, se puede absorber en la superficie del testigo abierto con un poco de papel. Una vez colocado el *film*, se alisa la superficie con un cachito de papel, quitando también las burbujas de aire que hayan quedado, y evitando contaminar el *film*.



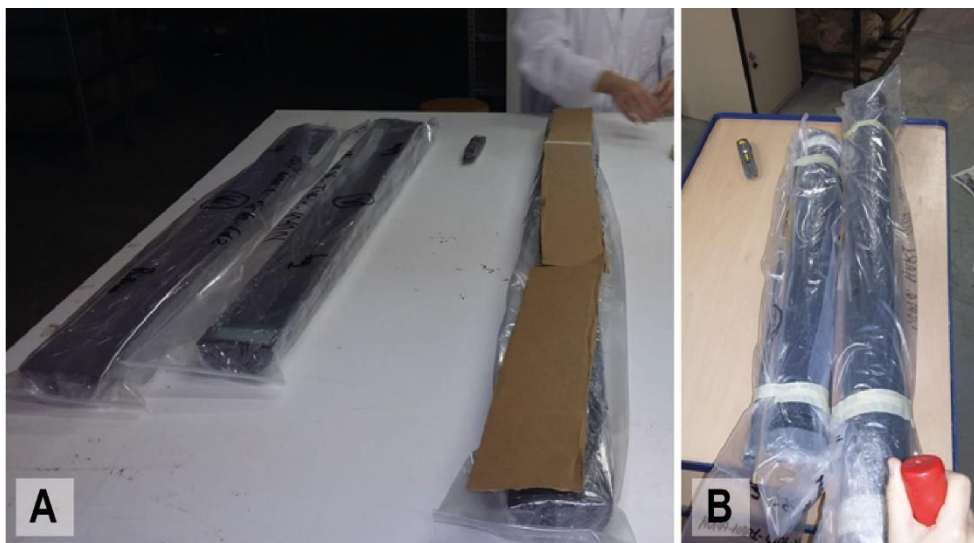
Figura A4.11. (A) Detalle del tipo de *film* empleado. (B) Rollo de lámina plástica (*film*) especial transparente para el análisis mediante XRF.

### Tarea 3: etiquetado de los testigos

Se procede exactamente igual como se ha indicado para el equipo de la litoteca.









#### **4. Consideraciones finales: almacenaje de testigos**

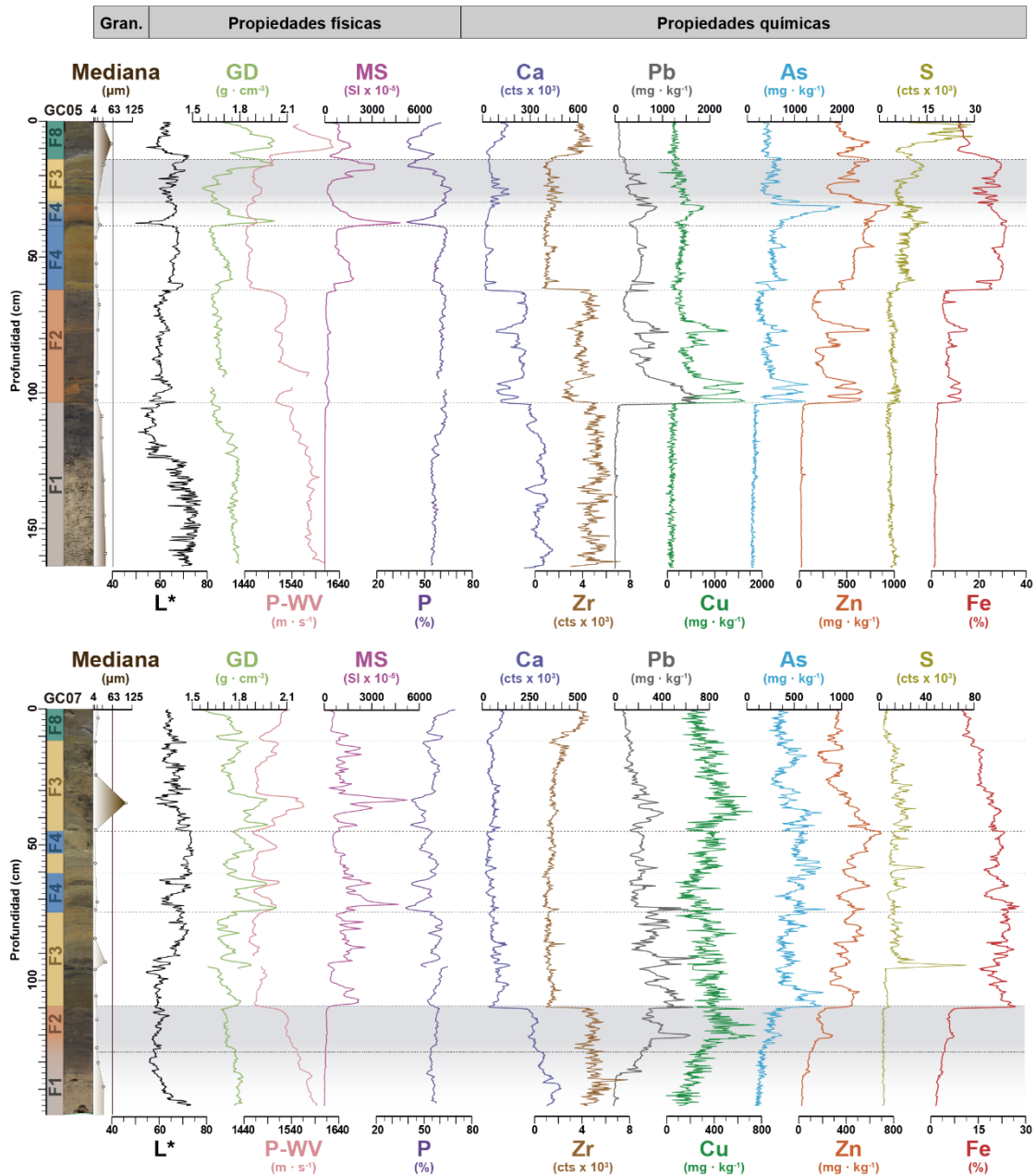
Una vez acabados los trabajos con los testigos, y antes de colocarlos en la cámara frigorífica se cortan piezas de cartón con la misma anchura aproximada del testigo (Fig. A4.12A). Seguidamente, se coloca una de estas piezas sobre la mitad de archivo (*archive*) y otras sobre la mitad de trabajo (*working*), que se sitúa debajo. Las piezas se fijan con cinta adhesiva de papel para que no se muevan (Fig. A4.12B). Al guardarlos en la cámara, los testigos deben quedar en una posición lo más estable posible.

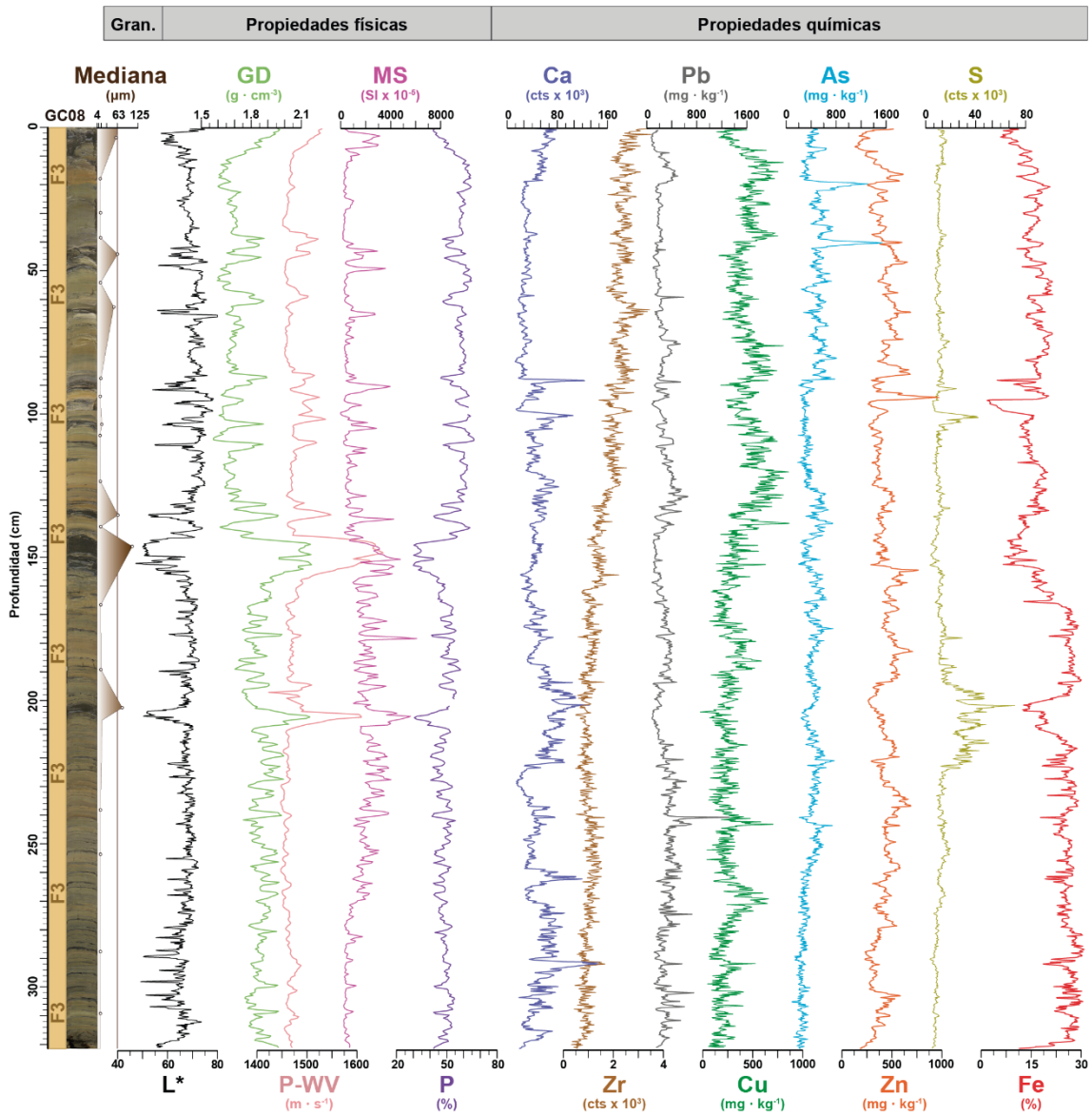


**Figura A4.12.** (A) Cartones colocados entre la mitad de trabajo (*working*), que está debajo, y la mitad de archivo (*archive*), que se coloca encima. (B) Testigos completamente sellados y etiquetados, listos para ser almacenados en la cámara frigorífica.

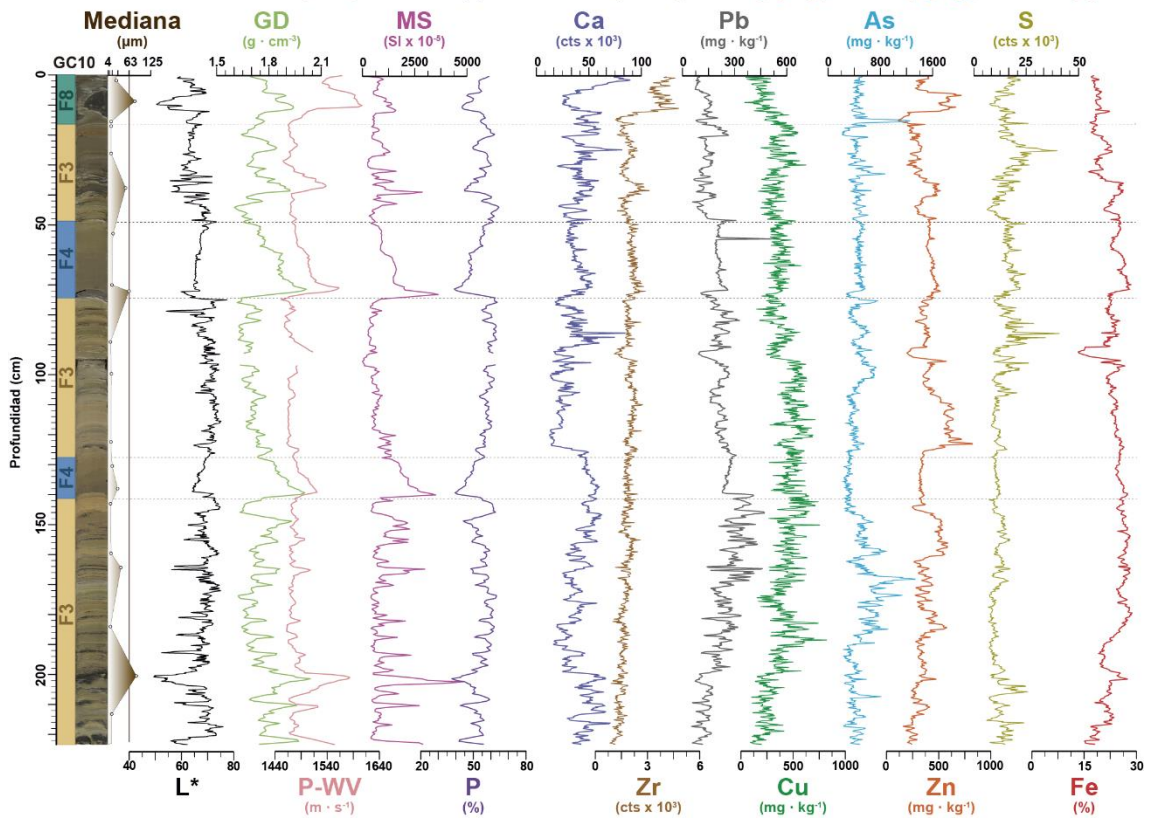
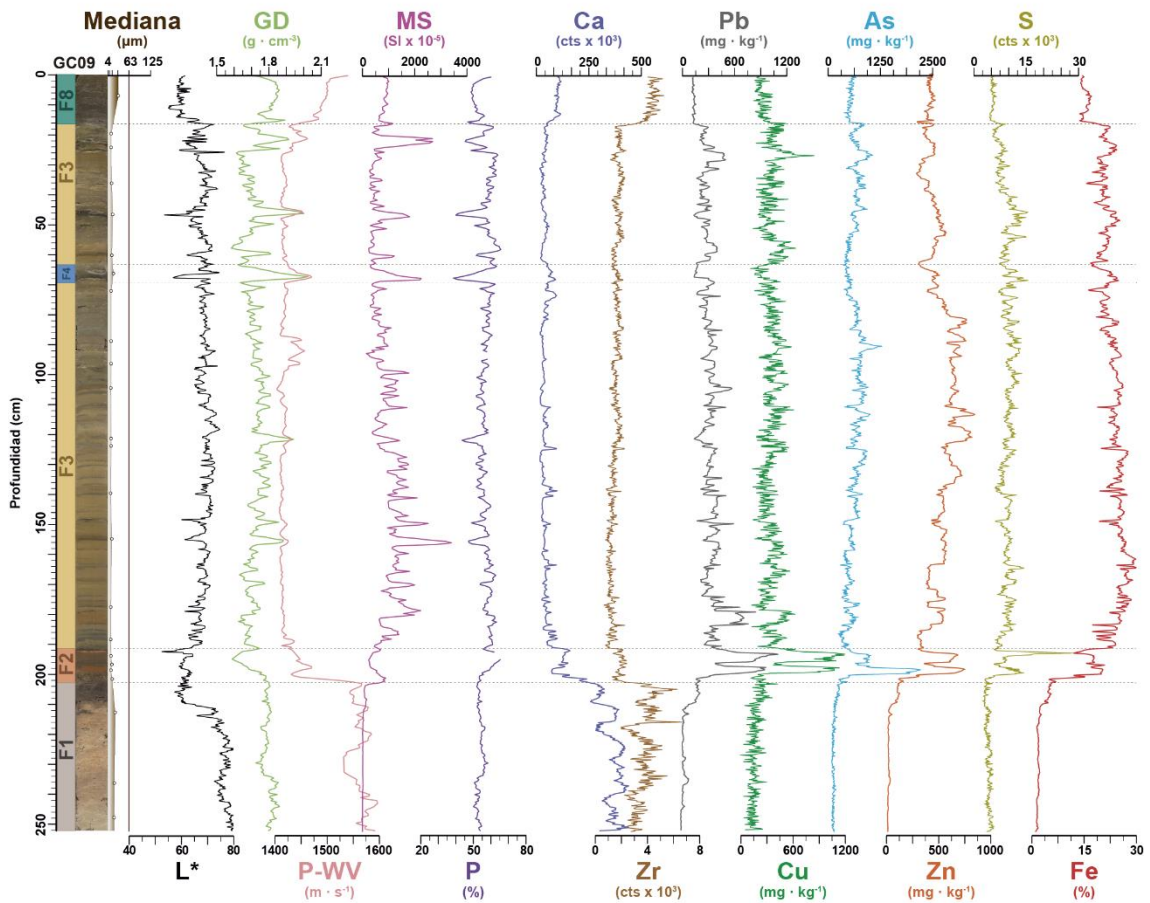
# ANEXO 5: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS TESTIGOS DE SEDIMENTO

	Facies 4		Facies 8	<b>GD</b>	Densidad gamma	<b>Ca</b>	Calcio	<b>Pb</b>	Plomo
	Facies 3		Facies 7	<b>MS</b>	Susceptibilidad magnética	<b>Zr</b>	Circonio	<b>As</b>	Arsénico
	Facies 2		Facies 6	<b>P-WV</b>	Velocidad de las ondas P	<b>S</b>	Azufre	<b>Cu</b>	Cobre
	Facies 1		Facies 5	<b>P</b>	Porosidad	<b>Fe</b>	Hierro	<b>Zn</b>	Cinc
				<b>L*</b>	Luminosidad				

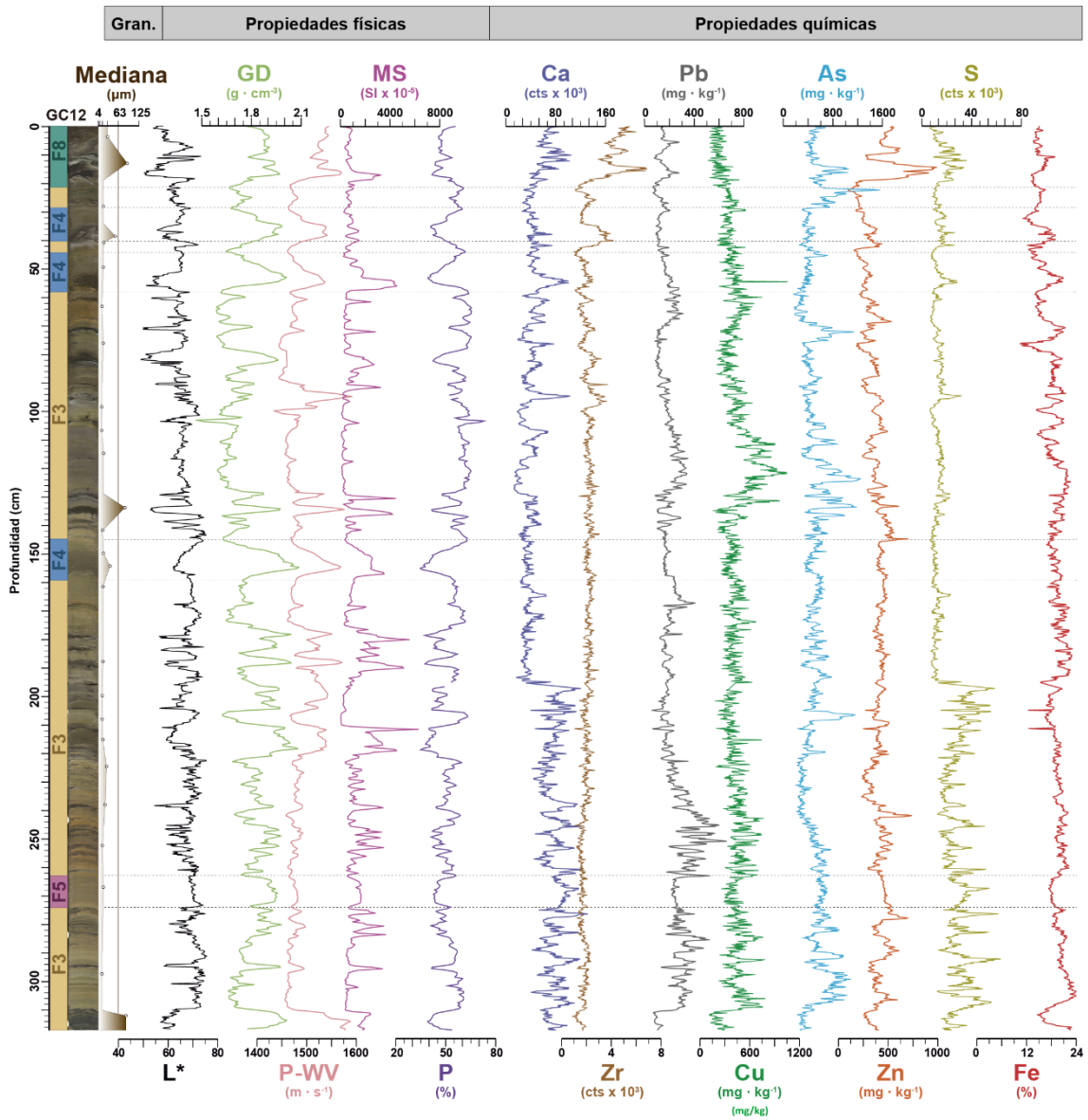




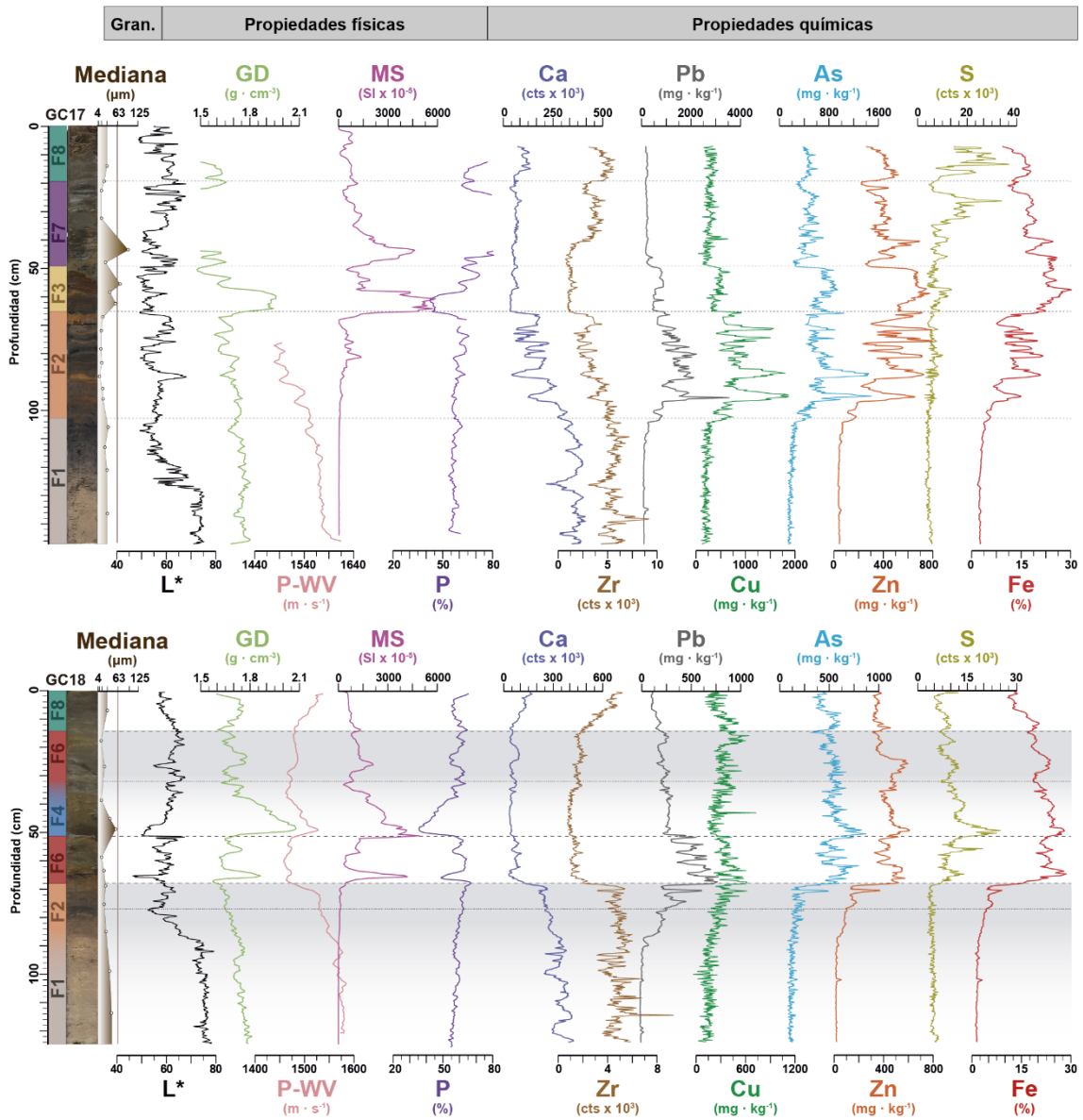
Gran.	Propiedades físicas	Propiedades químicas
-------	---------------------	----------------------





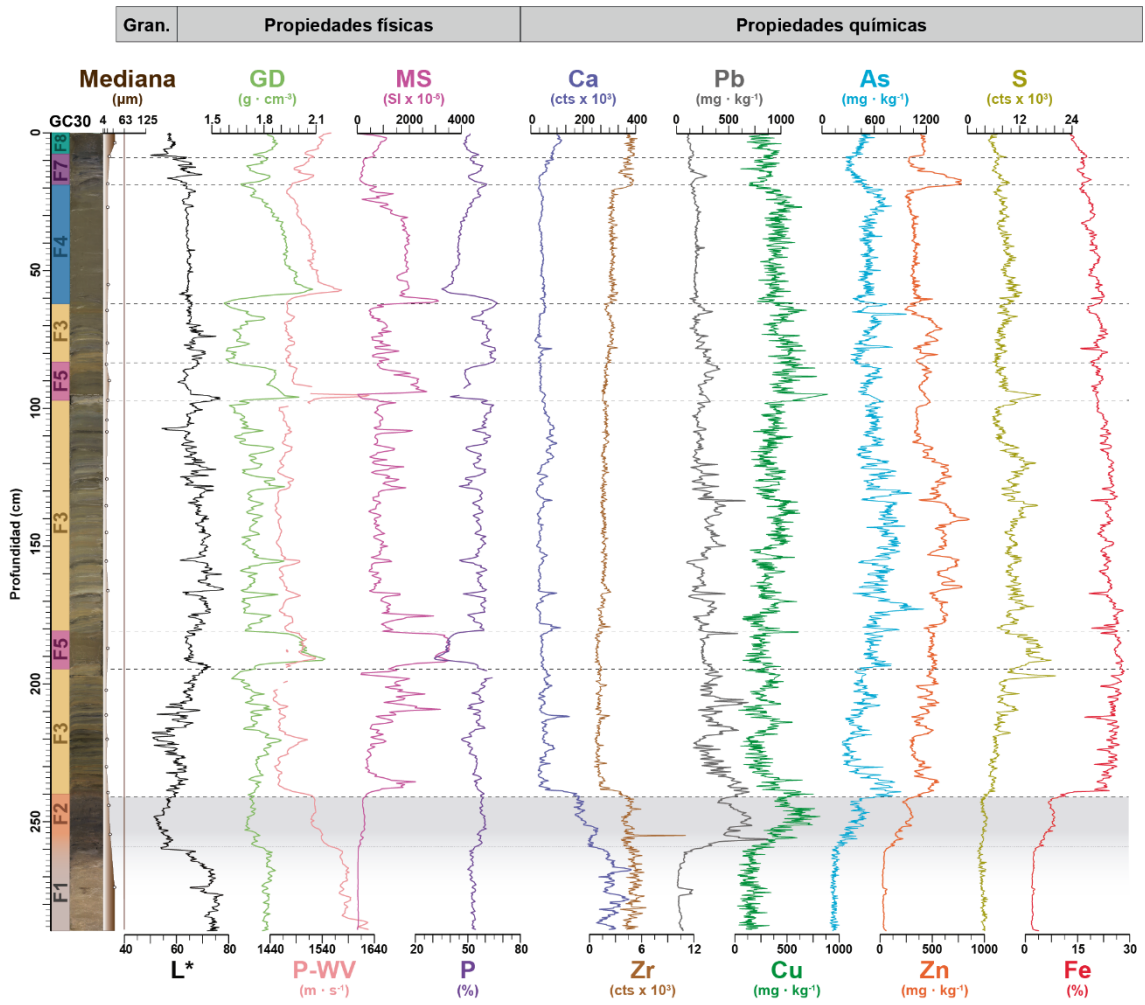




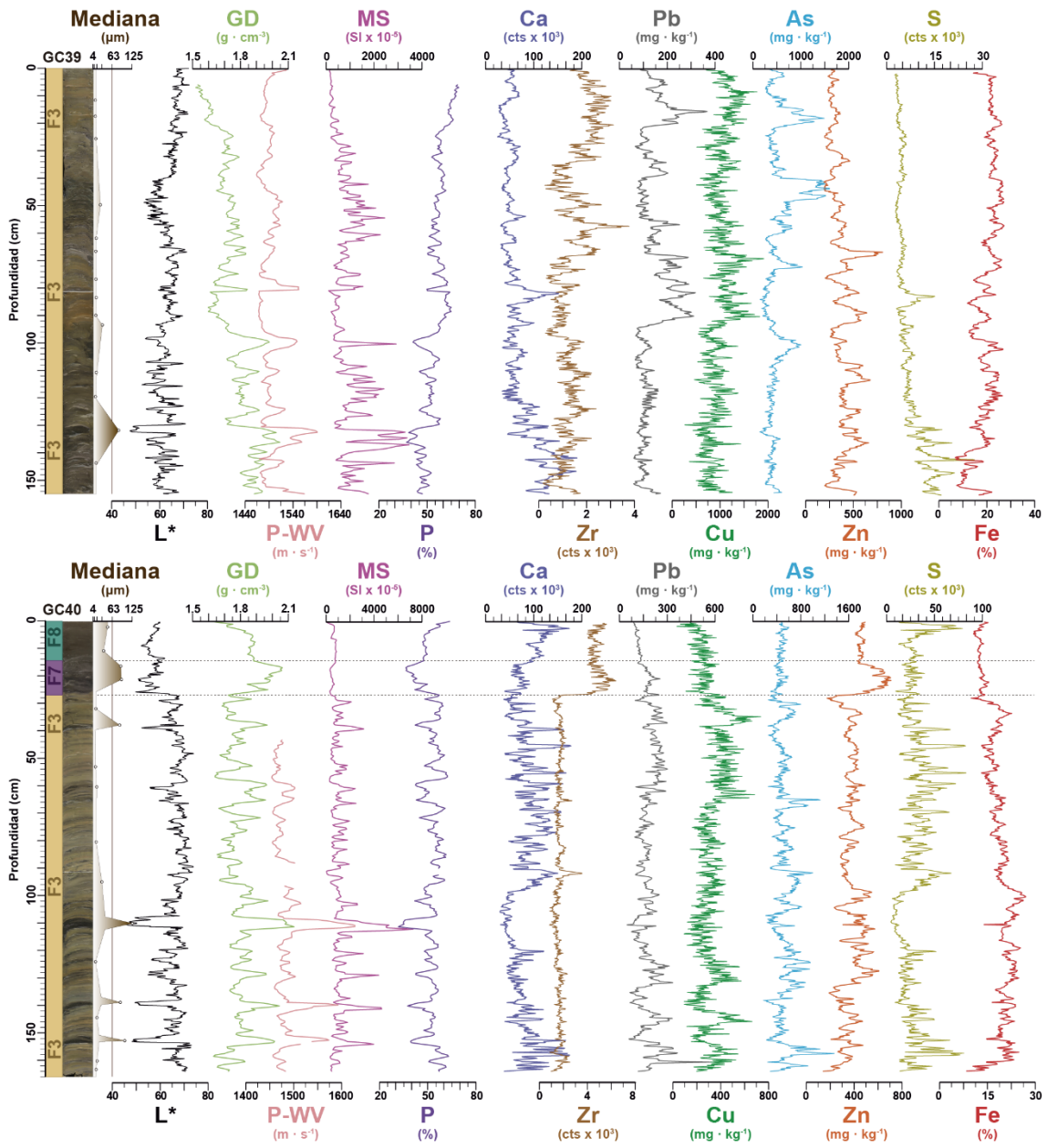


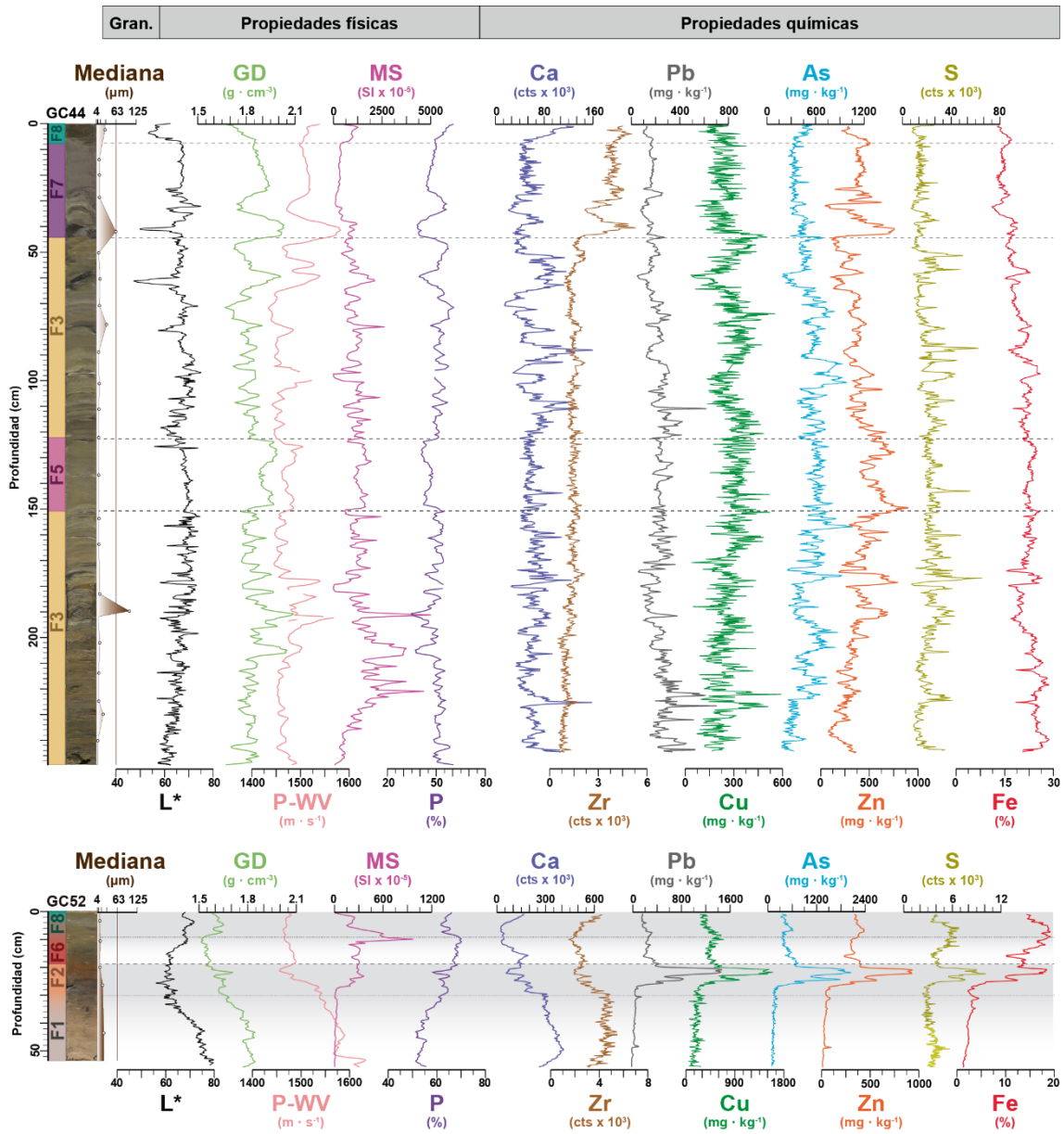






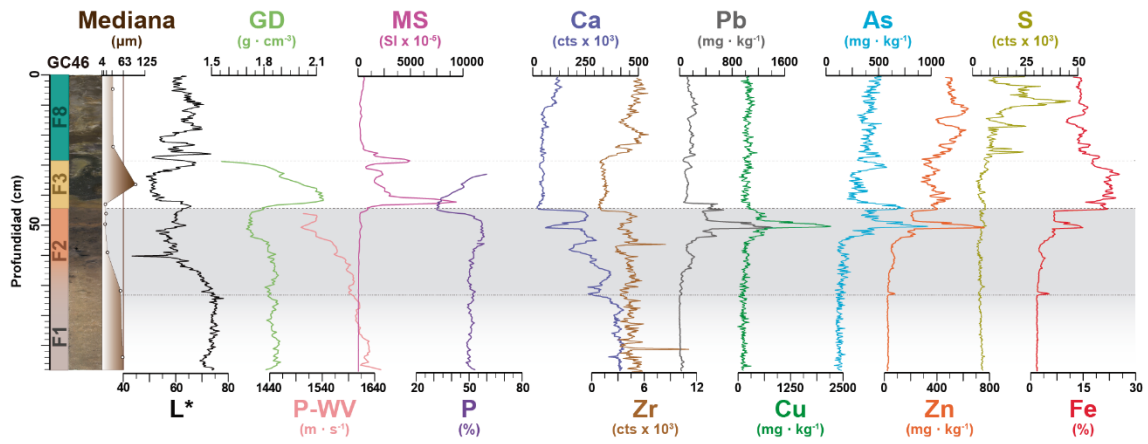
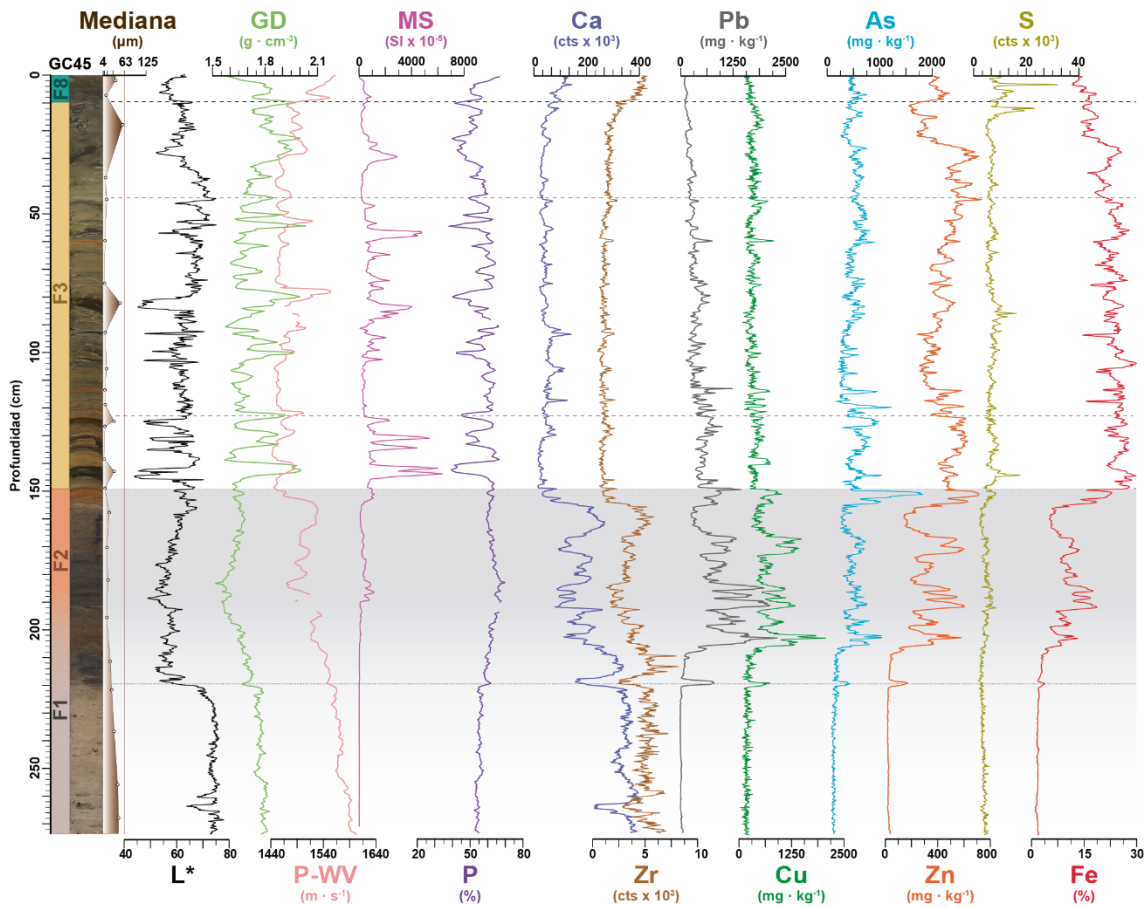
Gran.	Propiedades físicas	Propiedades químicas
-------	---------------------	----------------------

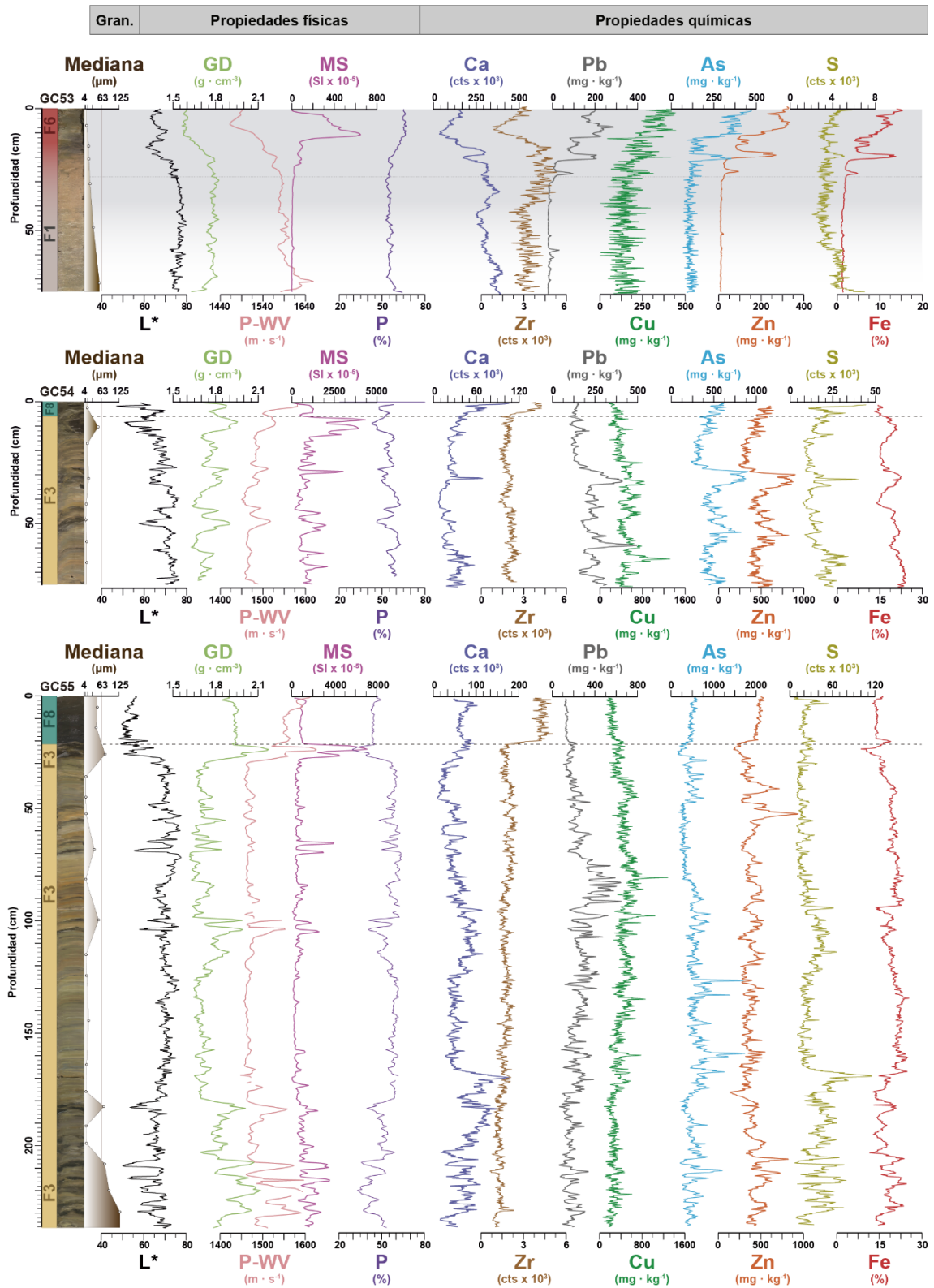


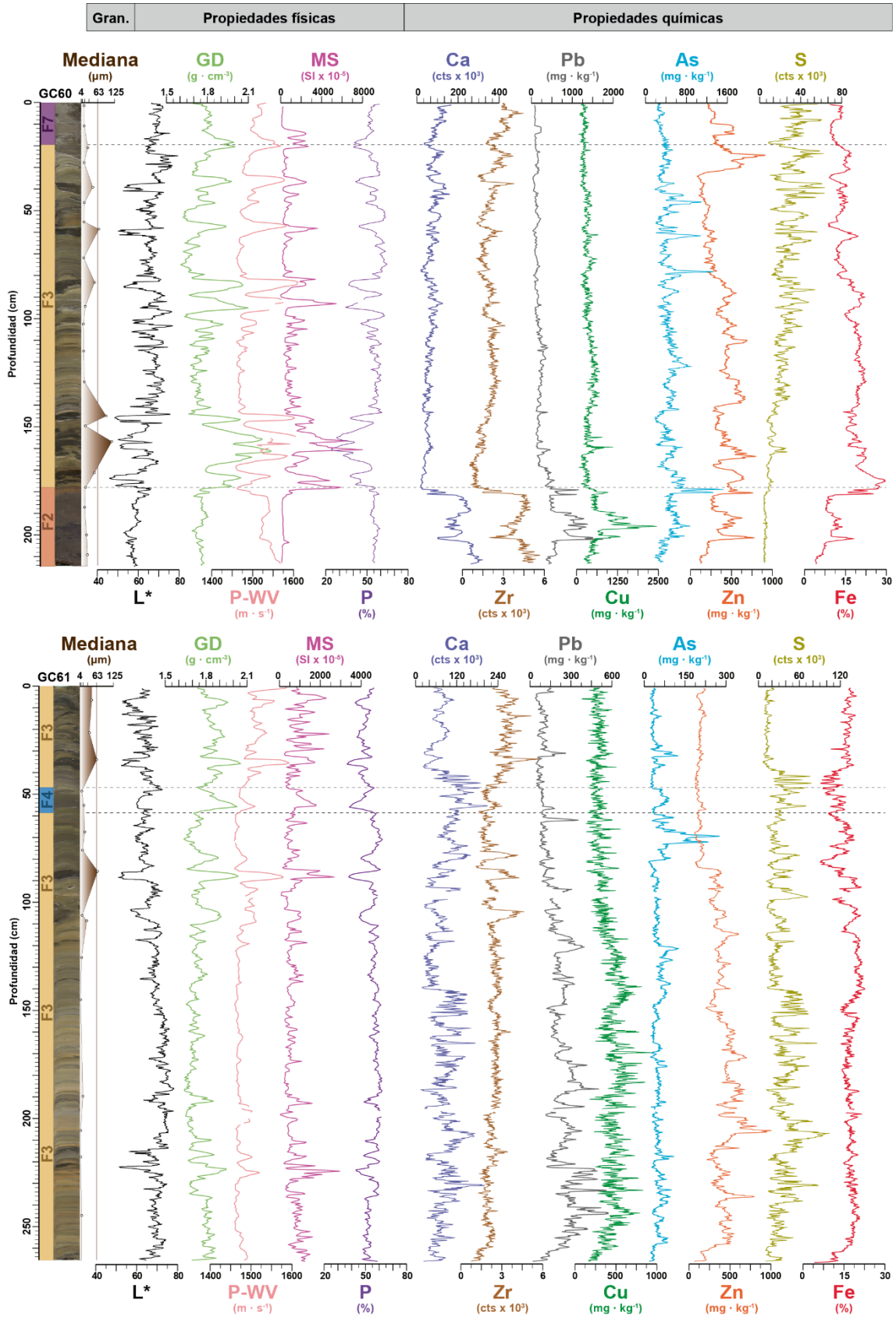


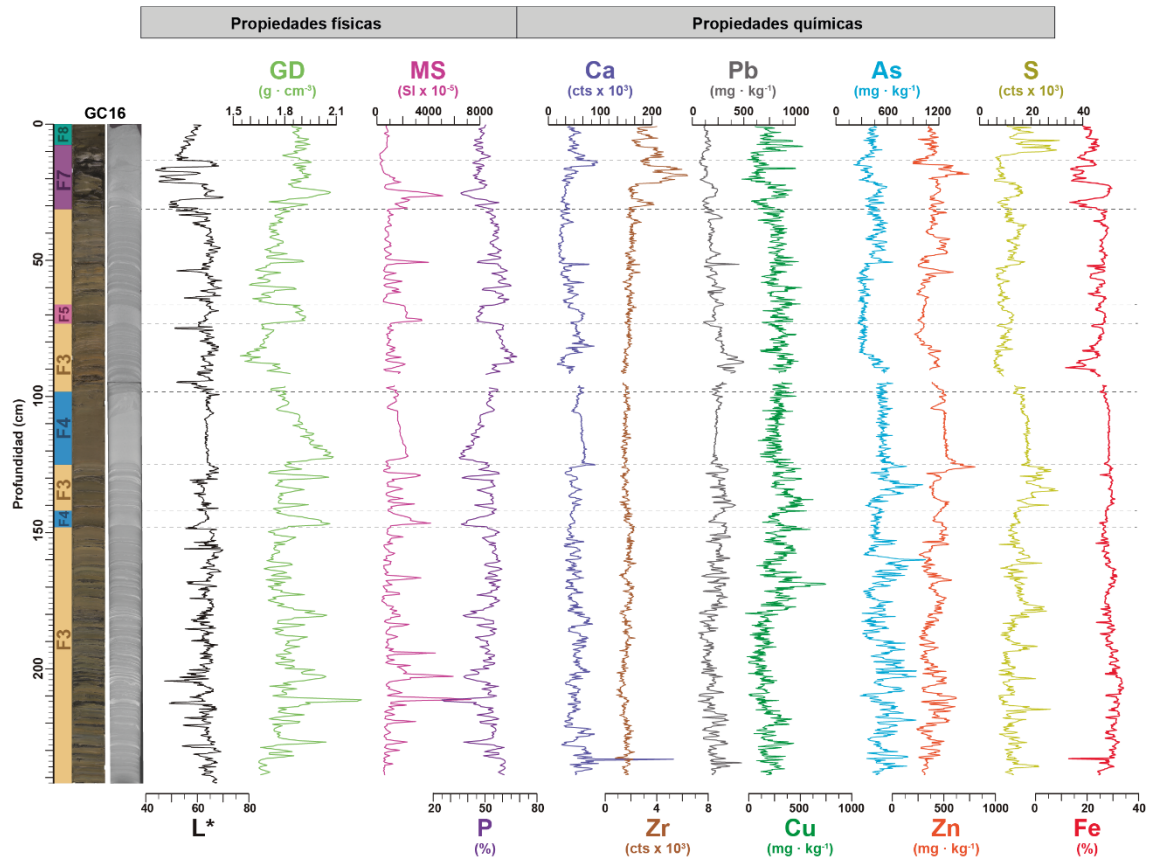


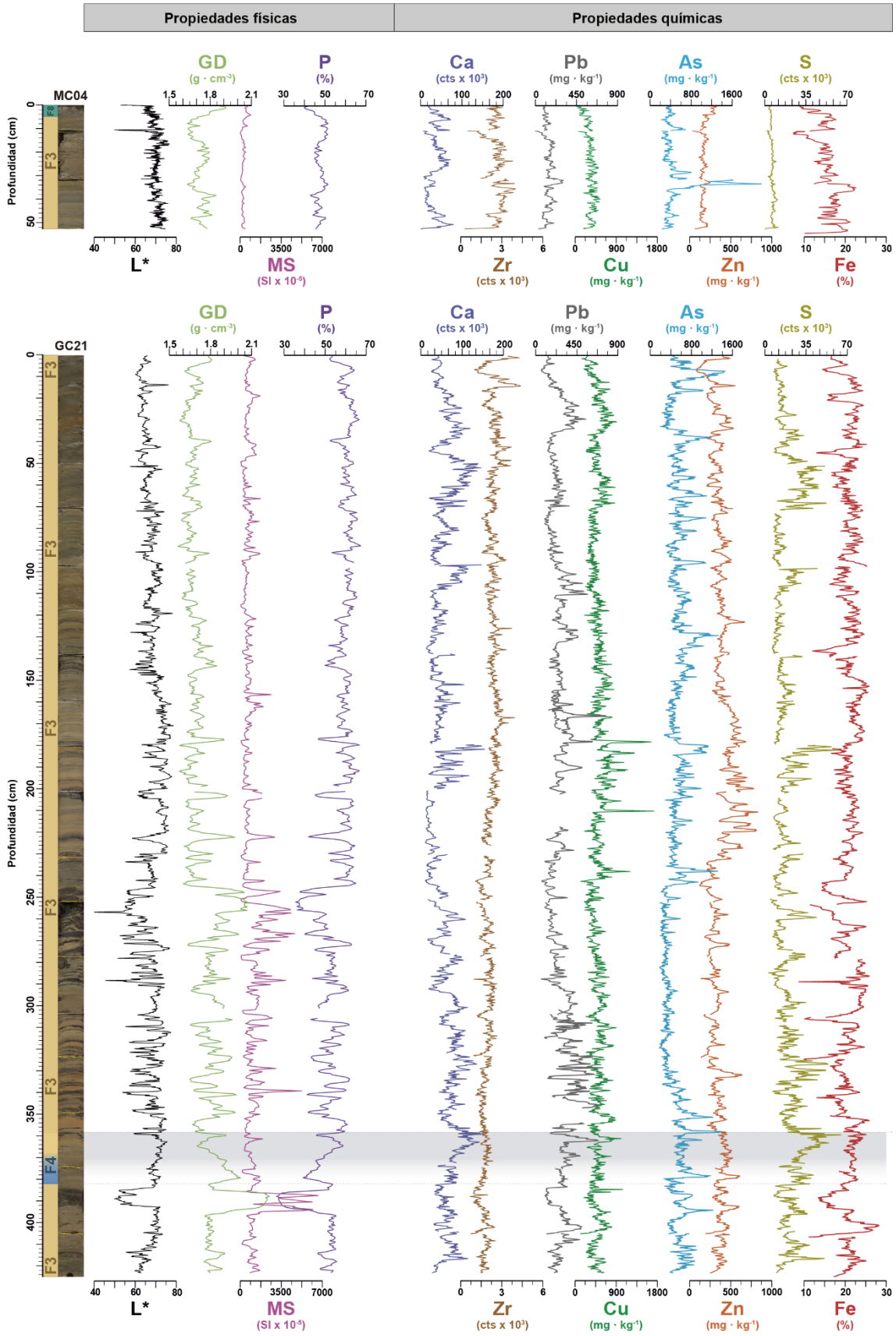
Gran.	Propiedades físicas	Propiedades químicas
-------	---------------------	----------------------











## ANEXO 6: ARTÍCULO PUBLICADO

### **Multiproxy characterization of sedimentary facies in a submarine sulphide mine tailings dumping site and their environmental significance: the study case of Portmán Bay (SE Spain).**

Andrea Baza-Varas<sup>a</sup>, Miquel Canals<sup>a</sup>, Jaime Frigola<sup>a</sup>, Marc Cerdà-Doménech<sup>a</sup>, Nil Rodés<sup>a</sup>, Marta Tarrés<sup>a</sup>, Anna Sanchez-Vidal<sup>a</sup> and the NUREIEVA-MAR1 shipboard party<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> CRG Marine Geosciences, Department of Earth and Ocean Dynamics, Earth Sciences Faculty, University of Barcelona, Spain.

<sup>b</sup> D. Amblàs, X. Rayo, E. Soldevila, J. Rivera<sup>1</sup>, G. Lastras, J. Roqué<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Español de Oceanografía (IEO).

<sup>2</sup> RG Mineral Resources, Departmen of Mineralogy, Petrology and Applied Geology, Earth Sciences Faculty, University of Barcelona.

***Science of the Total Environment*** 2022, 810, 151183

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151183>

<b>Science of the Total Environment</b>
Factor de Impacto (2021): 9,433 (sin autocitaciones)
Clasificación según su factor de impacto (2021): Q1





# Multiproxy characterization of sedimentary facies in a submarine sulphide mine tailings dumping site and their environmental significance: The study case of Portmán Bay (SE Spain)



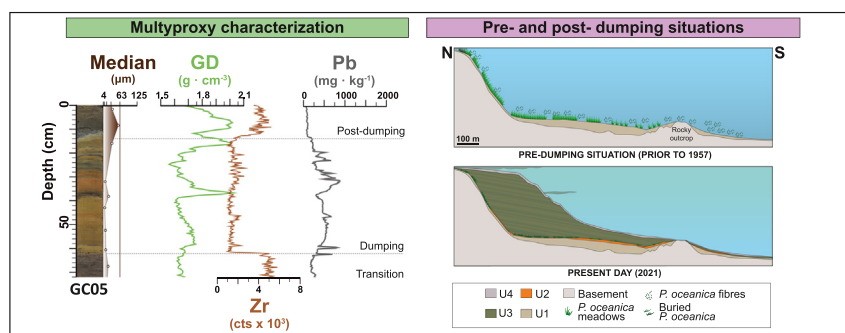
Andrea Baza-Varas<sup>a</sup>, Miquel Canals<sup>a,\*</sup>, Jaime Frigola<sup>a</sup>, Marc Cerdà-Domènech<sup>a</sup>, Nil Rodés<sup>a</sup>, Marta Tarrés<sup>a</sup>, Anna Sanchez-Vidal<sup>a</sup>, and the NUREIEVA-MAR1 shipboard party<sup>1</sup>

<sup>a</sup> CRG Marine Geosciences, Department of Earth and Ocean Dynamics, Earth Sciences Faculty, University of Barcelona, Spain

## HIGHLIGHTS

- A comprehensive assessment of a shallow water mine waste dumping site
- A multiproxy study of physicochemical properties of sedimentary facies
- Non-destructive, high-resolution, continuous sediment core analytical techniques
- Sediment properties unveil the environmental evolution of the dumping site.
- Ecosystem recovery back to natural conditions unlikely in studied dumping sites

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 September 2021  
Received in revised form 19 October 2021  
Accepted 20 October 2021  
Available online 29 October 2021

Editor: Damia Barcelo

### Keywords:

Mine waste  
Metal-rich deposit  
Chemical-physical properties  
Non-destructive sediment core analysis  
Shallow coastal sea  
Ecosystem impact

## ABSTRACT

Mining activities are essential to our society, but ore extraction and treatment produce waste that must be stored in safe places without harm to the environment. For a long time, seafloor disposal has been viewed as a cheap option with barely visible impacts. In Portmán Bay, SE of Spain, large amounts of tailings from open pit sulphide mining were discharged directly into the coastal sea over 33 years, thus forming a massive deposit that completely infilled the bay and expanded seawards over the inner continental shelf. Here we present the first multiproxy physicochemical characterization of the submarine tailings in Portmán Bay, mostly by using non-destructive techniques, also including pre-dumping and post-dumping sediments. Eight distinct sedimentary facies, grouped in four stratigraphic units, have been thus identified in a set of up to 4.3 m long gravity cores totalling more than 60 m. Geogenic and anthropogenic geochemical proxies consistently allow differentiating pre-dumping sediments from tailings. Potentially toxic metals if made bioavailable can reach high concentrations in units including or formed exclusively by tailings (i.e. up to 3455, 2755 and 1007 mg kg<sup>-1</sup> for Pb, As, and Zn, respectively). Some physical properties, such as magnetic susceptibility, are particularly useful as the tailings are rich in Fe-bearing minerals (>30% Fe in some layers). Estimated sedimentation rates show a strong gradient from proximal to distal locations, with rates in excess of 50 cm yr<sup>-1</sup> to less than 1 cm yr<sup>-1</sup>. We ultimately document the history of the transformation of Portmán Bay from an almost natural state to a new condition

\* Corresponding author at: GRC Marine Geosciences, Department of Earth and Ocean Dynamics, Earth Sciences Faculty, Martí i Franquès, s/n, E-08028 Barcelona, Spain.

E-mail address: [miquelcanals@ub.edu](mailto:miquelcanals@ub.edu) (M. Canals).

<sup>1</sup> D. Amblàs<sup>a</sup>, X. Rayo<sup>a</sup>, E. Soldevila<sup>a</sup>, J. Rivera<sup>b</sup>, G. Lastras<sup>a</sup>, J. Roqué<sup>c</sup>

<sup>b</sup> Instituto Español de Oceanografía, Corazón de María 8, Madrid E-28002, Spain

<sup>c</sup> RG Mineral Resources, Department of Mineralogy, Petrology and Applied Geology, Earth Sciences Faculty, University of Barcelona, Barcelona E-08028, Spain



after a long period of massive dumping of mine tailings. Our study provides guidance to further assessments in a context where the diversity of marine environments impacted by the disposal of mine waste is expected to grow in the near future.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introduction

Exploitation of mineral ores inevitably results in a variety of raw, processed and refusal materials that must be moved, stored, managed and eventually disposed according to legislations that differ from one place to another, and also through time. Refusal materials mostly include low-grade rock fragments and tailings, i.e. the waste material left over after the valuable component has been removed through processing (Roche et al., 2017). Fine-grained tailings usually consist of slurries with variable proportions of non-profitable ore, chemicals used during ore treatment, and water. Usually, tailings are disposed close to mining sites on land, most often in natural depressions or artificial landfills behind dams (Dold, 2014). Leakage to the ground or even collapse from such landfills is not unusual, as illustrated by the Aznalcóllar case, in Spain in 1998, amongst many others elsewhere (Mateos, 2001; Roche et al., 2017). Discharge of tailings to rivers (River Tailings Disposal, RTD) and to the sea (Submarine/Sea Tailings Disposal, STD) have been used as alternatives to land disposal, since capital and operating costs are usually low, as seen in Chile, France, Greece, Indonesia, Norway, Spain, Turkey, the United Kingdom and, mainly, Papua-New Guinea (Dold, 2014; Ramirez-Llodra et al., 2015).

Today, in many countries, mining companies have to minimize as much as possible the environmental impacts of their activities during exploration, exploitation and also after the cessation of exploitation. Pre-mining environmental impact assessments (EIAs), environmental monitoring during exploitation, and careful closure and restoration planning are now mandatory in most countries (Noble and Bronson, 2005; Monjezi et al., 2009; Oyarzun et al., 2011; Kabir et al., 2015; Morrison-Saunders et al., 2016; Vare et al., 2018). Since the 70's in the last century, global and regional conventions such as the London Convention of 1972 (IMO, 1972; Vogt, 2013) and the Barcelona Convention of 1995 (UNEP, 1995), together with European and national legislations (Dold, 2014; Walder, 2014), have established frames to reduce the environmental impacts derived from tailings storage on the seafloor. However, their implementation is uneven and some are in application since a rather short time, such as the London Convention, which is in force from 2006 only.

Besides legislation efforts, there are countless cases of environmental impacts because of submarine mine tailings disposal (Koski, 2012; Dold, 2014). For many of them, EIAs or impact monitoring have not been carried out ever. Actually, submarine disposal was legally permitted at the time. The environmental effects of sub-sea tailings accumulation depend on their composition, physical and chemical characteristics, volume and spatial extent, and also on the way tailings interact with the receiving environment (Walder, 2014).

Three main options appear recurrently in discussions about the recovery of seafloor areas covered by mining waste, which are: (1) the "leave as is and let the nature play" option (i.e. doing nothing), (2) the capping of the affected areas with more "natural" materials aiming at easing nature's come back option (i.e. a soft solution), and (3) the removal of waste option (i.e. a hard solution). For the third option, the main concern is whether or not the removal could cause further harm to the environment. Before eventually proceeding, wastes must be fully characterized so that their properties, behaviour and ecotoxicological potential are known in order to thereby ensure to the best possible extent that they could be managed under environmentally safe conditions in the short and long terms (European Commission Decision 2009/360/EC in OJEU, 2009). A subsequent need is the characterization

of the extracted waste to ease a scientifically sound identification of realistic and feasible management options (e.g. secondary disposal, incineration, and reuse) altogether with related mitigation measures to protect human health and the environment. Such limitations and unknowns may explain the lack of actual cases of large-scale removal operations of seafloor mine tailings to date.

One of those places where major unknowns around potential removal concur is Portmán Bay, in La Unión mining district (Murcia, SE Spain). There, the original, scenic horseshoe-shaped bay was dramatically impacted by essentially unrestricted and unmonitored, though legally permitted, disposal of tailings from open pit Pb-Zn sulphide ore mining in the nearby Sierra Minera de Cartagena along 33 years, from 1957 to 1990 (Oen et al., 1975; Manteca and Ovejero, 1992). Ores went through a processing plant named "Lavadero Roberto", at a rate of  $\sim 1000 \text{ t d}^{-1}$  in the first years that grew up to  $\sim 8000 \text{ t d}^{-1}$  in the last years (Banos-González and Páez, 2013). Estimates indicate that about 60 Mt. of rock ores were processed resulting in 56.5 Mt. of waste (i.e.  $25 \text{ Mm}^3$ ), most of which ended up into the sea (Martínez-Sánchez et al., 2015). Such a waste volume infilled most of the original bay, caused an up to  $\sim 600 \text{ m}$  seaward shoreline shift, and completely sealed the natural seabed over a large area offshore. The later was still unacknowledged until very recently, despite its relevance amongst all changes in Portmán Bay and its surroundings due to mine tailings. Decades-long claims for a remediation plan for Portmán Bay led to the approval of a restoration project in 2011 to move back the shoreline by  $\sim 250 \text{ m}$  by partially dredging the subaerial deposit (Decision of the 10th of February 2011 in BOE, 2011). However, this project barely started and is nowadays stopped because of lawsuits (Banos-González et al., 2017).

The behaviour and bioavailability of heavy metals, including transfers between sediment and water, and their ecotoxicological consequences, is one of the main concerns regarding the mine tailings deposit in Portmán Bay (Martínez-Sánchez et al., 2011; Duodu et al., 2017). Several studies on the marine extension of the Portmán Bay mine tailings deposits focused, therefore, on ecological and biological aspects. Not only the dumping led to the disappearance by burial and pollution of *Posidonia oceanica* – a Mediterranean endemism – seagrass meadows (Banos-González and Páez, 2013; Ruiz et al., 2015), but also some of the highest concentrations of Pb, As, Cd and Hg in marine organisms along the entire Spanish Mediterranean coast have been observed in the area long after waste disposal stopped (Benedicto et al., 2008). Other studies also focusing on biota-metals interactions are those from Auernheimer and Chinchon (1997) and Martínez-Gómez et al. (2012). More recent data from two fish species might indicate a lessening of Hg pollution in marine organisms, which would now be compliant with European legislation (Llull et al., 2017). In another rather recent study Mestre et al. (2017) characterized the in situ effects on mussels (*Mytilus galloprovincialis*) of artificially resuspended sediments atop of the tailings deposit by means of toxicity bioassays combined with sediment geochemical analyses, whereas Gambi et al. (2020) assessed the impact of sulphide mine tailings on meiofaunal assemblages.

Most studies looking specifically at the mine tailings deposit have focused on its emerged part that infills the older Portmán Bay. Such studies address the infill history (Oyarzun et al., 2013; Gómez-García et al., 2015), the potential interest of the tailings as a secondary ore (Martínez-Sánchez et al., 2013; Manteca et al., 2014), the geochemical characterization of the materials (Martínez-Sánchez et al., 2008, 2011;

García-Lorenzo et al., 2012, 2014a), and the pollution of soils and groundwater (Robles-Arenas et al., 2006; García-García, 2004; García-Lorenzo et al., 2014a, 2014b). In contrast, only two recent studies deal with the submerged extension of the mine tailings deposit. The first of them addresses the remobilization of dissolved metals in the tailings by groundwater discharge and pore water exchange (Alorda-Kleinglass et al., 2019), while the second is method-oriented (Cerdà-Domènech et al., 2020).

Here we present an innovative and comprehensive multiproxy physicochemical assessment of the materials forming the submarine extension of a modern coastal sulphide mine tailings deposit and underlying materials, with the main objective of identifying its internal variability in terms of sedimentary facies and the properties that come with, and also as a tool to reconstruct in detail the deposit development and associated processes. This is an area where knowledge is lacking almost completely as, in practical terms, mine wasting deposits tend to be considered essentially homogeneous, which likely is a wrong assumption in a substantial number of cases at least. A secondary objective is bringing light to the transformations leading to the local extinction of *P. oceanica* meadows. To achieve our objectives we rely on a comprehensive analysis of several meters long sediment cores totalling more than 60 m in length. In contrast with Cerdà-Domènech et al. (2020), who only dealt with the uppermost centimetres of the submarine mine tailings deposit after a limited number of short multicores, we address in this paper the composition and properties of such anthropogenic deposit in a large number of cores down to several meters below the seafloor.

## 2. Study area

### 2.1. Overall setting

The study area is the inner continental shelf down to 55 m water depth off Portmán Bay (Fig. 1). The continental shelf there is 11 km wide, slopes less than 1° seaward and naturally is sediment-starved, as there are no relevant and permanent river mouths nearby (Acosta et al., 2013; Durán et al., 2018). In absence of human perturbations, such a lack of terrigenous supplies favours water transparency and eases the development of extensive seagrass meadows down to 40–45 m of water depth (Ruiz and Romero, 2001; Marbà et al., 2014; Ruiz et al., 2015). Seaward sediment transport is activated only during rare major storms, when almost permanently dry riverbeds, i.e. “ramblas” or wadis, carry water and sediment loads in the form of flash floods (Maldonado and Zamarreño, 1983).

A cross section normal to the isobaths shows a very shallow terrace at the innermost shelf down to 8–10 m depth that opens to a Gilbert delta type slope reaching 35–38 m at its foot, followed by a much smoother section extending to the southern end of the study area (Fig. 1). The bathymetry also depicts two parallel, NW–SE oriented straight ridges up to 4 m high crossing part of the study area, which have been previously interpreted as fault scarps (Acosta et al., 2013), though they may also correspond to beach rocks similar to those observed east of the nearby Mar Menor coastal lagoon (Fernández-Salas et al., 2015), or to a combination of the two.

Climate in the study area is typical arid to sub-arid Mediterranean, with hot summers (mean temperature,  $T_m = 24.2$  °C) and mild winters ( $T_m = 11.4$  °C), for an annual mean of 17.6 °C (data from the nearby San Javier airport meteorological station provided by Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) for the period 1981–2010), and about 300 mm of annual rainfall (<https://es.climate-data.org/europe/espana/region-de-murcia/cartagena-3213/>). Such meagre precipitation occurs by means of few rainfall events in the hydrological year that directly and solely determine the recharge of the Sierra Minera de Cartagena aquifer (Robles-Arenas, 2007). Groundwater in the study area and in the broader Sierra Minera district displays a considerable level of metal pollution that makes those waters unusable for human consumption and

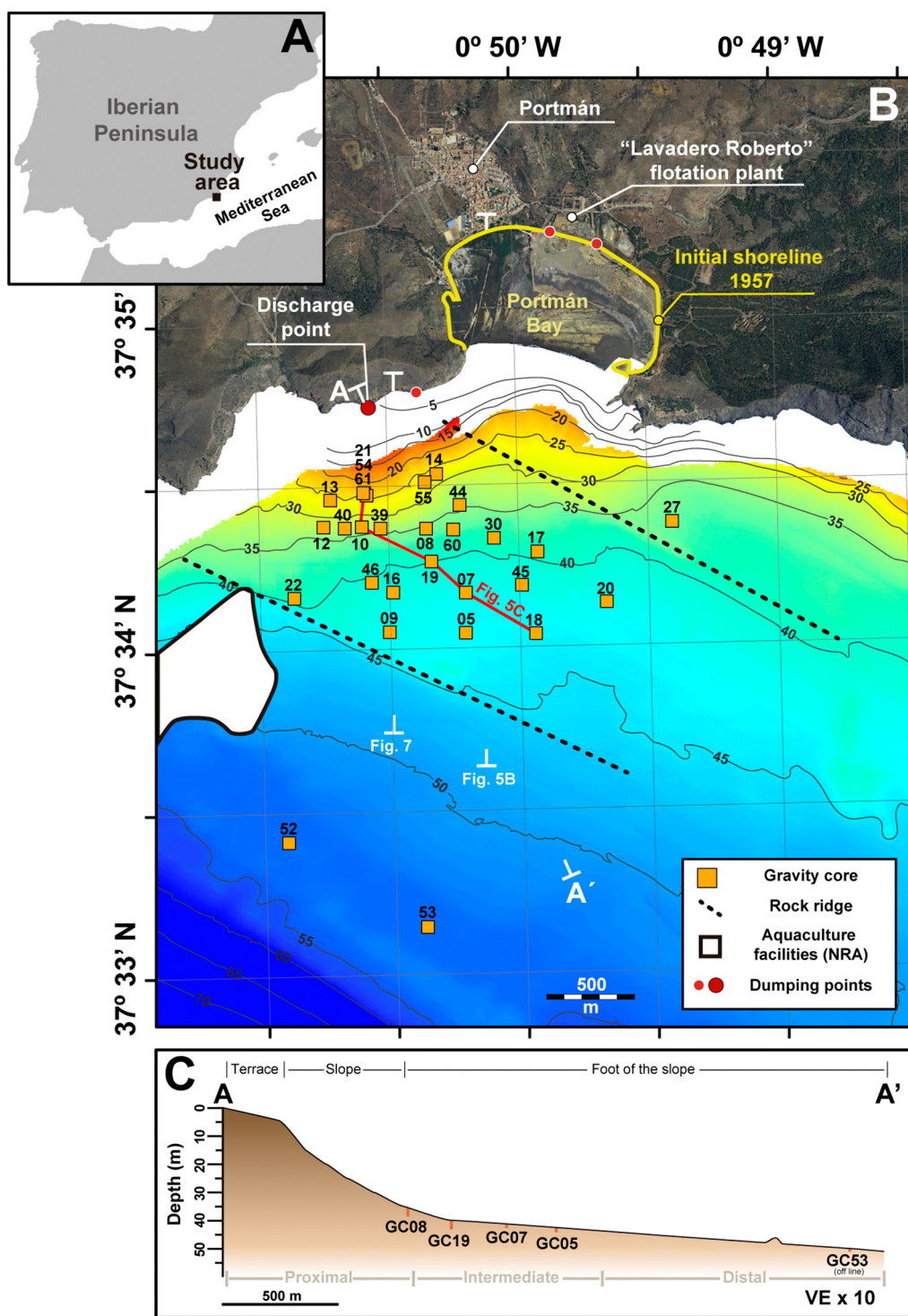
often also for land irrigation purposes according to the Spanish (Royal Decree 140/2003 in BOE, 2003) and European (Council Directive 98/83/CE in OJEC, 1998) water quality guidelines, mainly due to excess sulphate and Mn concentrations, and elevated electric conductivity (García-García, 2004; Robles-Arenas et al., 2006). Sulphide mineral oxidation leading to the formation of new sulphide minerals and the dissolution of the later appear as the main geochemical processes that are responsible for, subsequently resulting in acid-mine drainage that eases metal mobility because of the associated decrease in pH (Robles-Arenas et al., 2006, and references therein). Submarine groundwater discharge constitutes the main source of dissolved Fe to the coastal sea, whereas porewater exchange drives the remobilization and supply of most dissolved metals (Alorda-Kleinglass et al., 2019).

In parallel with air temperatures, wind and sea waves also have different summer and winter regimes. In summer, wind blows mostly from the NE while wave direction is essentially from the east, with significant wave heights (Hs) of 1–2 m. In wintertime wind direction shifts from one direction to another, with SW and NE appearing as the prevailing directions, with 2–3 m of Hs waves coming mostly from the SW and ENE (data from SIMAR maritime simulation system of Puertos del Estado for point 20,774,090 located at 37°30'N and 0°49.48'W). Currents in the study area are dominated by wind and wave action (Pau and Thibault, 1976), and are mostly influenced by the southernmost extension of the Northern Current, a coastline-parallel mesoscale current originated in the Northwestern Mediterranean region or by eastwards and northwards surface Atlantic Water coming from the Strait of Gibraltar and the Alboran Sea (Millot and Taupier-Letage, 2005).

### 2.2. Mining history and waste composition

Long before the last period of open pit ore exploitation (cf. Section 1), mining in Sierra Minera de Cartagena was already practiced in prehistoric times, with Pb, Zn, Ag, Fe, Cu, Sn, Mn, and barite in hydrothermal sulphides as main targets (Manteca and Ovejero, 1992; Manteca et al., 2014; Sabaté et al., 2015). Small-scale underground mining kept on, though with some periods of abandonment, over an area of about 50 km<sup>2</sup> (García-García, 2004) until mid-20th century when the large-scale open pit activities started, subsequently resulting in a tremendous impact over the Sierra's landscape and in large amounts of waste (Conesa et al., 2008). This was the period of Sociedad Minero-Metalúrgica Peñarroya España, Sociedad Anónima (SMMPE, SA), a company that was mainly interested by Zn and Pb, from galena and sphalerite. Nevertheless, SMMPE also exploited other minerals for given periods of time, such as pyrite to produce sulphuric acid (except for the period 1965–1973) and magnetite (from 1959 to 1967) (Oyarzun et al., 2013; Manteca et al., 2014). Small amounts of silver were also obtained as a by-product.

During the 1957–1990 open pit period (cf. Section 1), ores were treated by froth flotation, a procedure requiring the mechanical crushing and milling of rocks and minerals, in concentration plants down to small grain sizes (i.e. <180 µm in “Lavadero Roberto” plant, Portmán, Fig. 1), and the subsequent segregation of particles according to their physical characteristics by taking advantage of the ability of air bubbles to adhere to specific mineral surfaces in a mineral/water slurry (Kawatra, 2011; Banos-González and Páez, 2013; Oyarzun et al., 2013). Chemicals such as caustic soda, sodium cyanide, sodium ethyl xanthate, copper sulphate and sulphuric acid (Banos-González and Páez, 2013) used in the process were also added to the tailings dumped at the sea. Froth flotation allows exploiting low-grade ores economically, though it results in large volumes of tailings (Dold, 2014). Waste analyses carried out by SMMPE, S.A. (1970, 1980, 1984, 1985), showed that tailings were mainly composed of silica, phyllosilicates, iron carbonates and oxides, and other carbonates. *Minerais et métaux* (MINEMET, 1974) also identified sulphides, whereas Manteca et al. (2014) noticed high concentrations of magnetite in the mine tailings forming modern Portmán beach. The first outfall pipe was built by SMMPE in 1961, in response to



**Fig. 1.** (A) Location of the study area (black square) in the western Mediterranean Sea. (B) Detailed map of the study area showing the location of the sediment gravity cores (orange squares) investigated in this study, off Portmán Bay, in Murcia, SE Spain. The area between the initial 1957 shoreline and the present shoreline in the figure illustrates the ~600 m coastline advance due to the discharge of mine tailings. It also corresponds to the emerging part of the mine tailings deposit, much of which is underwater. Dashed black lines indicate two up to 4 m high NW-SW oriented rocky ridges crossing the study area. Location of cross sections in other figures (Figs. 5B, C and 7) is also shown. Land image is from a 2011 flight of the Spanish *Plan Nacional de Ortofotografía Aérea* (PNOA). NRA: Navigations restricted area. Isobaths in meters. Small red dots indicate second-order dumping points through time, while the biggest red dot shows the main dumping point labelled as “Discharge point” in the fig. (C) NNW-SSE cross section A-A’ (see location in B). “Proximal” refers to the subarea from the closest to the main discharge point on the coastline and shallowest core sampling point till ~1.0–1.2 km offshore and ~35 m water depth, “intermediate” refers to the ~1.2–1.5 km distance range and the ~35–43 m depth range, and “distal” to the ≥1.5 km offshore and ≥43 m water depth VE: vertical exaggeration. GC: gravity core.

the need of discharging increasing volumes of mine tailings produced as a consequence of an augmentation in the amounts of ores being treated. The pipe mouth opening into the sea was placed, through time, at two

locations that were about five hundred meters one from each other on the cliffs out and west of the bay (“Main discharge point” and another point east of it in Fig. 1). Of these two, the eastern outfall was in place

and kept operational during the 1961–1984 period, while the western one, or main discharge point, dumped tailings into the sea in between 1984 and 1990 from Punta Galera headland. Close to the end of the operational period, discharge rates from the later were about ~8000 to ~10000 t d<sup>-1</sup> (Vilar et al., 1991; Banos-González and Páez, 2013).

Metal and metalloid contents at the top of the tailings deposit, both subaerially and underwater, are summarized in Supplementary Table 1 (i.e. ST. 1), as compiled from Benedicto et al. (2008), Peña et al. (2013) and Manteca et al. (2014) for the subaerial part, and Cerdà-Domènech et al. (2020) for the submarine one. Pb and Zn contents are noticeably high both in subaerial and underwater wastes and of the same order of magnitude in their upper bound range. According to the available information prior to the current paper, there would be significantly more As in the subaerial section (based on eight sand samples) than in the submarine one. Fe contents in the upper parts of submerged deposits are extremely high (up to 260 mg kg<sup>-1</sup> × 10<sup>-3</sup>, or 26%), whereas Ti and Mn also show noticeable concentrations underwater. However, these two metals are not reported in the subaerially exposed section. S appears incorporated to sulphides, and Cd and Hg are either detected or, again, not reported.

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Sediment sampling

Materials and sea data used in this work were acquired mainly during oceanographic cruise NUREIEVA-MAR1 from 27/06 to 10/07/2018. One gravity core was also obtained in NUREIEV-1 cruise, from 13/03 to 24/03/2015 (ST. 2). Both cruises were carried out onboard research vessel, R/V Ángeles Alvariño from *Instituto Español de Oceanografía* (IEO) in the framework of NUREIEVA and NUREIEV research projects funded by the Spanish government.

Sediment cores were recovered by means of a 5 m long gravity corer (GC). In total, 28 gravity cores were obtained, 0.6 to 4.3 m long, resulting in 61.48 m of sediment (Fig. 1 and ST. 2). All were collected in 2018 but core GC16, which was retrieved in 2015. Gravity cores were cut and stored in 1–1.5 m in length PVC sections, resulting in 61 sections in total, 59 from year 2018 cores and 2 from 2015 core. Core sections were stored at 4–5 °C, both onboard, and during and after transportation to University of Barcelona (UB) premises, until core slicing. Additionally, short multi-corer and grab samples were also retrieved, though they have not been used in the present study.

#### 3.2. Analytical work

##### 3.2.1. Multiproperty continuous down core measurements

Sample characterization was carried out mainly by means of non-destructive techniques, supplemented wherever required by some destructive analyses, the later involving the grinding of discrete samples in some cases. Quasi-continuous non-destructive measurements were performed with a Geotek multi-sensor core logger (MSCL) for physical properties and an Avaatech X-ray fluorescence (XRF) core scanner for imaging and elemental composition at the CORELAB Laboratory facility of UB. Sediment core GC16 (ST. 2) was also scanned for 3D internal configuration analysis with a micro-CT scanner at the same facility.

MSCL measurements were made on non-split unaltered core sections, so that gamma-density (GD), P-wave velocity (P-WV) and magnetic susceptibility (MS) were obtained at 5 mm resolution. This resolution was considered adequate taking into account the information to be obtained as related to the time required for these types of measurements. In other words, a better resolution would have not resulted in more relevant information than the one obtained at the set measurement interval.

According to literature, there is no difference, or very minor, if GD and P-WV are measured on non-split or split sections (Gunn and Best, 1998). In case, we have measured them on whole sections, as they

ensure a better preservation of sampled materials (Ross and Bourke, 2017). On the contrary, we recorded MS logs from split sections as measurements are performed by means of a point sensor (Gunn and Best, 1998; Frigola et al., 2015). Porosity (%) has been calculated according to Last and Smol (2002), assuming quartz density of 2.65 g cm<sup>-3</sup> for the mineral component.

Split core sections were subsequently described after visual observation and imaged in the visible field with a high-resolution colour line scan camera mounted on the Avaatech XRF core scanner, also yielding colour parameters (CIE, La\*b\*) with a fixed along core resolution of 0.07 mm (70 µm) according to the camera technical characteristics. Colour values can be utilized as indicators of physical and geochemical variations thus easing the identification of facies and sedimentary structures (Debret et al., 2011).

All split core sections were scanned at 2 mm resolution with a third generation Avaatech XRF core scanner to semi-quantitatively determine the along core variability in elemental composition with the focus on metals and metalloids, to identify and characterise sedimentary facies and unit boundaries, and to distinguish natural from anthropogenic (i.e. the mine tailings) deposits and their transitions (Odhambo et al., 1996; Sims and Francis, 2010; Boës et al., 2011; Sindern et al., 2016; Badawy et al., 2018; Busico et al., 2018; Natali and Bianchini, 2018; Banning, 2021). Such elevated resolution for XRF measurements was selected in view of the millimetre-scale internal variability of the materials in some intervals, as observed after core splitting. The Avaatech XRF core scanner provides fast, high-resolution determination of elements with an atomic mass between Al and U, and yields semi-quantitative elemental logs in counts (cts). Prior to XRF analyses, all sections were left at room temperature during 24 h to reduce water absorption in order to improve the XRF signal (Tjallingii et al., 2007). The sediment surface in each split core section was carefully covered with a 4 µm thick ULTRALENE-SPEX film to ease XRF coupling and avoid contamination. Excitation conditions were set at 10 kV, 1.0 mA without filter for 10 s, and 30 kV, 1.5 mA and a Pd-thick filter for 50 s, allowing the determination of elemental profiles of a large number of elements following Richter et al. (2006) and Rothwell and Rack (2006). A number of metals (Ca, Zr, Pb, Zn, Cu and Fe), one metalloid (As) and one non-metal (S) elements were selected as potential proxies for material sources. XRF core scanner elemental records of Pb, Zn, As, Cu and Fe were then converted to absolute concentrations using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), calibrations described in Cerdà-Domènech et al. (2020), to which further ICP-MS absolute concentrations measured on 13 additional samples from core GC21 were added, thus enhancing the XRF signal-concentration ratio and strengthening calibration curves.

Micro-CT scanning was performed with an ultra-high resolution MultiTom core scanner from X-Ray Engineering (nowadays TECAN) to obtain 3D images of the internal structure of the materials and also to build 3D volumetric reconstruction of density changes. The later was achieved by using a grey colour palette, where darker and lighter zones represent lower and higher X-ray attenuation or density, respectively (Frigola et al., 2015). Scans were performed with a 0.5 mm-thick Cu filter at 90 kV, 125 W, 200 ms of exposure time and 2000 projections, resulting in a “voxel” size of 125 µm resolution.

##### 3.2.2. Analysis of discrete samples

452 carefully selected samples from all sediment cores (ST. 2) were grain-size analysed in liquid solution with a Coulter laser particle size analyser LS230 at the Laboratory of Sedimentology of UB. This set of discrete samples was obtained from extraction of 7–9 subsamples per core section with an average length of about 1 m. Coulter laser particle size measurements provide the percentage in volume of particles from 0.04 µm to 2 mm (2000 µm) by calculating the spherical equivalent diameter of particles after measuring the angle of diffraction they cause to a laser beam (Agrawal et al., 1991). Prior to analysis, sediment samples were treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% to eliminate organic matter, after which

one aliquot was directly analysed (bulk sample) and another one was injected with acetic acid and sodium acetate to remove carbonates (de-carbonated sample).

Main mineral phases were identified in 36 carefully selected samples by means of X-ray diffraction (XRD) on non-oriented smear slide preparations using a PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1 powder diffractometer in Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  geometry from scientific and Technological Centres of University of Barcelona (CCiTUB), under nickel filtered Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) at 45 kV and 40 mA. Minerals were identified after the X'Pert Highscore software. High Fe contents in most samples made it difficult identifying minerals low in volume (i.e. under 5 to 10%).

Total carbon (TC) and organic carbon (OC) contents were analysed on 107 selected samples using a CCiTUB, elemental organic analyser Thermo EA 1108 from Thermo Scientific, working in standard conditions (i.e. helium flow at  $120 \text{ ml min}^{-1}$ , combustion furnace at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , chromatographic column oven at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , and oxygen loop  $10 \text{ ml}$  at  $100 \text{ kPa}$ ), with a quantification limit of 0.1–0.2%, to obtain firstly inorganic carbon (IC), and secondly calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) contents, that were derived from equations:

$$\text{IC} = \text{TC} - \text{OC} \quad (1)$$

$$\text{CaCO}_3 = ((\text{IC} \times 100)/12) \times \%_{\text{CaCO}_3 \text{ in samples}} \quad (2)$$

where 12 is the molecular mass ratio of C in  $\text{CaCO}_3$ . The later was obtained from each material after XRD quantification.

### 3.3. Other tools and sources of information

Several statistical analyses have been applied to ease the interpretation of the datasets obtained after the above-described methodologies, namely: (i) a Principal Component Analysis (PCA) and Pearson correlations on As, Ca, Cu, Fe, Pb, S, Zn, Zr, from the XRF dataset, and OC and IC from carbon.

analysis, using *Statgraphics Centurion XVIII* software, and (ii) an assessment of grain size parameters using Gradistat v.8. Software (Blott and Pye, 2001).

Historical aerial photographs from a variety of sources are used to monitor the evolution of the shoreline, the progressive infill of Portmán Bay and the occurrence of surface sediment plumes issued from the coast.

## 4. Results

### 4.1. Sedimentary facies

The exhaustive multiproxy analysis of the materials allows their characterization with a unprecedented detail, which is also unique for massive submarine mine tailings deposits resulting from the exploitation of sulphide ores. Eight distinct sedimentary facies have thus been found in the submerged extension of the mine tailings deposit of Portmán Bay, named Facies 1 to Facies 8, or F1 to F8, which encompass pre-dumping, dumping and post-dumping materials (Table 1).

**Facies 1 (F1)** always is stratigraphically the lowest. It consists of massive, (i.e. up to  $115.3 \text{ cm}$  thick in our sediment cores – cf. core GC27; Fig. 1 and ST. 2 –, but it is actually thicker as it continues deeper down our core bottoms), porous (47–70%), light yellowish brown (Munsell code 10Y-6/4) bimodal sandy silts and silts with shells and vegetal fibres (Table 1). Colour gradually darkens top wards, either slightly as in cores GC18 and GC52, or markedly till becoming eventually black (10YR-2/1) as in cores GC05 and GC19 (Supplementary Figures – SFs. – 1A, 1B, 1C and 2). MS is the lowest ( $0\text{--}150 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ) amongst all facies, whereas GD is also in the lower range of values ( $1.5\text{--}1.9 \text{ g cm}^{-3}$ ). Both GD and P-WV ( $1470\text{--}1660 \text{ m s}^{-1}$ ) show upwards-decreasing trends (e.g. Table 1 and SF. 1). The highest XRF values of Ca, one of the

most abundant metals in the Earth's crust, and Zr, a transition metal, are found in this facies F1, peaking at  $502 \times 10^3$  and  $12 \times 10^3$  cts, respectively. Pb ( $0.02\text{--}27 \times 10^3$  cts,  $40\text{--}645 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $0.16\text{--}22 \times 10^3$  cts,  $91\text{--}501 \text{ mg kg}^{-1}$ ), As ( $0\text{--}14 \times 10^3$  cts,  $70\text{--}1089 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $74\text{--}404$  cts,  $2\text{--}634 \text{ mg kg}^{-1}$ ), S ( $2\text{--}11 \times 10^3$  cts) and Fe ( $11\text{--}394 \times 10^3$  cts, 2–20%) contents, as obtained directly from XRF measurements and after calibration, are in the lower range of values compared to the other facies identified. Vertical trends are either lacking or appearing in some cores for some elements only (i.e. Zn, As and Fe), as illustrated by cores GC18 and GC19 (SFs. 1C and 2), which show slightly upwards increasing trends for those elements. The main minerals in F1 are calcite and quartz in about the same proportion. Secondary minerals are dolomite and aragonite, with some phyllosilicates (e.g. muscovite, biotite, clinocllore) and occasional pyrite mostly in the facies top as also shown by slightly rising Fe contents (SFs. 1B, 1C and 2). F1 shows both the highest OC (0.64–2.07%), IC (4.65–8.78%) and  $\text{CaCO}_3$  (32.2–60.7%) values amongst all facies. It has been recovered in intermediate and distal locations within the study area, though it likely occurs in proximal locations as well, where it would lay too deep in the sedimentary sequence to be reachable by our gravity cores.

**Facies 2 (F2)** appears in cores from the intermediate and distal, deeper reach of the study area, above F1. It consists of homogeneous to mm to cm thick semi-laminated, porous (48–71%), dark greyish brown (2.5YR-4/3 – 10YR-3/2) bimodal silts with occasional orange layers (10YR-4/6) and black patches, as observed in cores GC05 and GC19 (SFs. 1A and 2), and also in other cores such as GC60 and GC46. F2 presents very small, isolated fragments of shells, and vegetal fibres are also observed, but they are much less abundant than in F1. GD is similar to slightly lower ( $1.5\text{--}1.8 \text{ g cm}^{-3}$ ) than F1, similarly to P-WV ( $1455\text{--}1620 \text{ m s}^{-1}$ ). MS is clearly higher ( $0\text{--}6000 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ) than in F1, with the highest values usually corresponding to the above-mentioned orange layers. None of these three parameters (GD, P-WV and MS) shows any trend. F2 is rather rich in Ca ( $20\text{--}393 \times 10^3$  cts) and Zr ( $0.7\text{--}11 \times 10^3$  cts), though slightly below F1. This facies shows significant increments, though in varying degrees, of all metals and metalloids compared to F1, but especially in Pb and Cu. The range of values is  $1\text{--}141 \times 10^3$  cts ( $58\text{--}3455 \text{ mg kg}^{-1}$ ) for Pb,  $0.7\text{--}42 \times 10^3$  cts ( $91\text{--}501 \text{ mg kg}^{-1}$ ) for Zn,  $0.2\text{--}31 \times 10^3$  cts ( $90\text{--}932 \text{ mg kg}^{-1}$ ) for As,  $0.1\text{--}1.3 \times 10^3$  cts ( $95\text{--}2755 \text{ mg kg}^{-1}$ ) for Cu, and  $30\text{--}570 \times 10^3$  cts (2–29%) for Fe. The highest values mostly coincide with the orange layers, which can be used as key horizons in different cores containing this facies. Element S displays values ( $2\text{--}28 \times 10^3$  cts) that are only slightly higher than in F1. Main minerals in F2 are calcite and quartz in similar proportions, followed by dolomite, phyllosilicates (e.g. muscovite, biotite, fraipontite, greenalite or clinocllore), and smaller quantities of sulphides (e.g. pyrite, covellite or sphalerite), Fe-Mn oxides (e.g. magnetite or bixbyite), Fe-carbonates (e.g. siderite or ankerite), and Zn silicates, which fits with the observed increase in metallic elements compared to F1. There is no apparent relation between mineral composition and colour changes. OC, IC, and  $\text{CaCO}_3$  contents range from 0.51 to 1.83%, 1.22 to 7.78%, and 7.3 to 46.7%, respectively.

As for F1, F2 has been core sampled in intermediate and distal locations since there the cumulative thickness of overlying facies is less compared to proximal areas. F1 and F2 are easily distinguishable one from each other as shown by changes in XRF elemental records, especially metals, at their contact, amongst other properties (e.g. strong diminution of shell fragments and vegetal fibres) (Table 1). Vertically, these two facies are always associated, with F1 occurring systematically under F2. The nature of their contact ranges from abrupt (e.g. GC05; SF. 1A) to gradual (e.g. GC18 and GC19; SFs. 1B and 2). Nevertheless, F2 is lacking or poorly developed in some cores. When this happens, the top of F1 presents high contents of metals and metalloids (e.g. GC07 and GC20), which suggest a condensed F2.

**Facies 3 (F3)** forms the bulk of most cores located up to 1.5 km from the shoreline main discharge point in different directions (Fig. 1) and, therefore, is widespread. It appears always atop of F1 or F2. F3 has

**Table 1**

Description and summary of physical and chemical properties of the eight sedimentary facies identified in the up to 4.3 m long sediment cores analysed in this study (Supplementary Table 2). Facies are numbered from F1 at the bottom to F8 at the top. Facies F3, F4, F5 and F6 may appear at different stratigraphic positions, alternating one to another. Main diagnostic properties, values and trends per facies are in bold. Colour and grain size classifications are after the Munsell colour chart and Gradistat, respectively. Wherever judged appropriate some facies sharing given ranges of variability or trends for specific properties have been grouped for ease of description. CaCO<sub>3</sub>: calcium carbonate, as calculated from XRD data for each facies and facies grouping. Cts, counts. GC, gravity core; GD, gamma density. IC, inorganic carbon. MS, magnetic susceptibility. OC, organic carbon; SF., supplementary figure; ST., supplementary table. Mineralogy: Ank, ankerite; Arg, aragonite; Cal, calcite; Dol, dolomite; Fe-Ox, iron oxides; Mag, magnetite; Phyl, phyllosilicates (biotite, clinocllore, greenalite, fraipontite, muscovite, phlogopite...); Py, pyrite; Qz, quartz; Sid, siderite; Sulph, sulphides (sphalerite, arsenopyrite, covellite...); Zn sil, Zn-silicates. In the Mineralogy row, 1) refers to dominant minerals, whereas 2) refers to accessory minerals. Bell-shaped refers to the graphic's morphology similar to a bell or half bell shape.

Facies	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7*	F8
<b>Description</b>	<b>Massive light yellowish brown sandy silts and silts</b> , with abundant <b>vegetal fibres and shell fragments</b> . Organic matter rich black top	<b>Massive to mm to cm thick semi-laminated dark greyish brown silts with black patches</b> . Some <b>orange coloured layers</b> , vegetal fibre s and shells	Mm to cm <b>laminated multicoloured muds, silts and sands</b> , with predominance of olive tones. Also other sedimentary structures	Massive olive to olive black <b>fining upwards silts and sandy silts</b> , with occasional cross-laminations at the facies top	<b>Homogeneous olive grey silts</b>	<b>Massive to semi-laminated multicoloured silts</b> with predominance of olive tones	<b>Massive to semi-laminated dark grey silts</b> with bioturbation marks	<b>Massive dark grey to black sandy silts</b> and fine sands with signs of bioturbation
<b>Munsell colour codes</b>	10Y-6/4 10YR- 2/1	2.5YR-4/3 10YR-3/2 Orange layers 10YR-4/6	5Y and 5YR 10YR-3/1, -2/1	5Y-4/3 5Y-2.5/1	5Y-4/2	5Y	5Y-4/1	5Y-3/1 5Y-2.5/1
<b>Grain size distribution</b>	Bimodal	Bimodal	<b>Polimodal</b>	Polimodal	Unimodal	Bimodal	Polimodal	Unimodal
<b>Mean grain size (µm)</b>	10 and 60	11 and 25	15, 25 and 70	20, 35 and 150	20	10 and 40	20, 30 and 80	50
<b>Classification after grain size</b>	Sandy silts	Silts	Silts to fine sands, some clays	Silts and sandy silts	Silts	Silts	Silts and fine sands	Sandy silts to fine sands
<b>Gamma density (GD) (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1.5–1.9	1.5–1.8	1.5–2.2	1.6–2.2	2.0–2.2	1.5–2.0	1.9–2.1	1.8–2.0
<b>GD per grain size (g cm<sup>-3</sup>)</b>	–	–	Silts 1.5–1.9 Sands 1.9–2.2	Silts 1.6–2.0 Sands 2.0–2.2	–	–	–	–
<b>GD grouping F3-F6 (g cm<sup>-3</sup>)</b>	–	–	1.5–2.2	–	–	–	–	–
<b>GD trends</b>	<b>Upwards decreasing</b>	No trends, rather uniform	No trends, uneven	<b>Bell-shaped</b> (i.e. upwards increasing till peaking and then decreasing)	<b>Mostly uniform</b> with no trends, and <b>values in the high range (≥2.0 g cm<sup>-3</sup>)</b>	Rather uniform, no trends	Upwards decreasing	No trends
<b>P-wave velocity (m s<sup>-1</sup>)</b>	1470–1660	1455–1620	Most commonly 1450–1500; 1550–1600 in sandy layers				1480–1630	1440–1630
<b>P-wave velocity trends</b>	<b>Upwards decreasing</b>	No trends, rather uniform	No trends, with spikes in sandy layers	<b>Smooth bell-shaped pattern</b>	<b>Mostly uniform</b>	Mostly constant (~1490 m s <sup>-1</sup> )	Bell-shaped patterns	No trends
<b>MS (SI × 10<sup>-5</sup>)</b>	0–150	0–6000	100–9300, with highest values in magnetite-rich sandy and silty layers/intervals				90–3000	4–3300
<b>MS trends</b>	Essentially uniform, low values	From rather uniform to uneven, depending on sediment core	Heterogeneous, uneven	<b>Bell shaped pattern</b>	<b>Mostly uniform within high range (3000 SI × 10<sup>-5</sup>), with no trends</b>	From rather uniform to uneven, depending on sediment core	Rather uniform	
<b>Porosity (%)</b>	47–70	48–71	23–70	24–64	31–55	37–70	36–68	34–69
<b>Ca (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	<b>92–502</b>	20–393	7–261	13–210	33–92	23–224	17–92	25–220
<b>Zr (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	<b>2–12</b>	0.7–11	0.3–5	0.6–5	0.6–3	0.5–6	1.0–6	1–7
<b>Ca and Zr trends</b>	No trends	Succession of uniform and fluctuating intervals, with lowest values in orange coloured layers	Noticeable fluctuations in Ca. The upper bound range of values is lower than in F1 and F2				Some fluctuations, mainly in Ca.	
<b>Pb (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	0.02–27	<b>1–141</b>	2–59	3.5–46	6.5–18	4–27	4–13	4–14
<b>Pb (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	40–645	<b>58–3455</b>	40–1433	60–1104	136–415	80–647	69–288	68–323
<b>Zn (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	0.2–22	0.7–42	<b>3–45</b>	3–38	16–26	4–32	2–10	8–45
<b>Zn (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	91–501	90–932	<b>91–1007</b>	91–846	351–574	98–706	231–793	171–990
<b>As (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	0–14	0.2–31	<b>0.3–38</b>	1.3–27	3–10	0.5–11	9–36	1–14
<b>As (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	70–1089	101–2213	<b>95–2755</b>	179–1964	307–794	92–874	204–808	164–1051
<b>Cu (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	0.07–0.4	<b>0.1–1.3</b>	0.08–0.9	0.1–0.6	0.1–0.5	0.1–0.4	0.1–0.4	0.1–0.3
<b>Cu (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	2–634	<b>95–2448</b>	22–1688	57–1054	79–742	42–709	57–602	34–529
<b>S (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	2–11	2–28	<b>2–140</b>	5–70	9–39	2.6–19	4–50	4–91
<b>Fe (cts × 10<sup>3</sup>)</b>	11–394	30–570	81–621	<b>141–636</b>	291–560	70–544	203–476	171–446
<b>Fe (%)</b>	2–20	2–29	4–31	<b>7–32</b>	15–28	4–27	10–24	9–23

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Facies	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7*	F8
<b>Mineralogy</b>	1) Cal, Qz 2) Dol, Arg, Phyll, Py	1) Cal, Qz 2) Dol, Phyll > Sulph, Fe-Ox, Sid, Zn Sil.	1) Qz, Py, Sid, Ank, Mag, Fe rich phyll, 2) Cal, Dol, Sulph, Zn-sil.				1) Qz, Phyll, Py 2) Cal, Sid, Dol, Mag, Sulph	
<b>OC (%)</b>	0.64–2.07	0.51–1.83	0.13–1.28				0.25–0.87	
<b>IC (%)</b>	4.65–8.78	1.22–7.78	1.15–3.97				0.51–2.47	
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	32.2–60.7	7.3–46.7	2.4–8.3				1.9–9.3	
<b>Representative sediment cores</b>	GC05, GC18, GC19, GC20, GC27, GC52	GC05, GC17, GC19, GC45	GC08, GC19, GC22, GC55, GC61	GC05, GC10, GC12	GC16, GC19, GC30	GC18, GC20, GC52, GC53	GC19, GC40	
(cf. Fig. 1, ST. 2)								
<b>Occurrence within the study area</b>	Intermediate to distal	Intermediate to distal	Proximal to intermediate	Proximal to distal	Intermediate	<b>Distal</b>	Proximal to distal	
<b>Figures</b>	Fig. 2 and SFs. 1 and 2	Fig. 2 and SFs. 1 and 2	Fig. 2 and SFs. 1 to 4	Fig. 2 and SFs.1, 3 and 4	Fig. 2 and SFs. 2 and 4	Fig. 2 and SF. 1	Fig. 2 and SFs. 2 and 4	

been identified down to 4.31 m core depth (e.g. core GC21). It consists of multicoloured, laminated, polymodal silts and sands. Laminations are from mm to cm scale, and are associated with colour changes, mainly in the finer grain sizes (silts and muds), and to grain size changes (silts and sandy silts interstratified with silty sands and sands), as illustrated by cores GC19 and GC61 (SFs. 2 and 3). Muddy and silty layers display a wide range of colours, mostly in the olive, orange and greyish tones (5Y and 5YR mainly), while coarser grained layers present dark tones (e.g. 10YR-3/1), where black is common occurrence (e.g. 10YR-2/1). Lamination faints south-eastwards towards the edge of the study area. Shells are absent, and vegetal fibres have been rarely found. Physical properties in F3 fluctuate noticeably (GD: 1.5–2.2 g cm<sup>-3</sup>; P-WV: 1450–1550 m s<sup>-1</sup>; MS: 500–8200 SI × 10<sup>-5</sup>; porosity: 23–70%). Sharp increases in physical properties are commonly associated to black silty and sandy layers, especially for GD and MS. Contents of Ca (7–261 × 10<sup>3</sup> cts) and Zr (0.3–5 × 10<sup>3</sup> cts) are often lower than in F1 and F2 (Table 1). In contrast, contents in elements such as Zn (3–45 × 10<sup>3</sup> cts, 91–1007 mg kg<sup>-1</sup>), As (0.3–38 × 10<sup>3</sup> cts, 95–2755 mg kg<sup>-1</sup>), S (1.6–140 × 10<sup>3</sup> cts) and Fe (81–621 × 10<sup>3</sup> cts, 4–31%) are most commonly higher than those observed in F2 and F1, whereas Pb (2–59 × 10<sup>3</sup> cts, 40–1433 mg kg<sup>-1</sup>) and Cu (0.08–0.9 × 10<sup>3</sup> cts, 22–1688 mg kg<sup>-1</sup>) are in medium - lower range of values regarding F2.

**Facies 4 (F4)** consists of massive olive to olive-black (5Y-4/3 – 5Y-2.5/1) polymodal silts and sandy silts forming a fining upwards sequence, as observed for instance in cores GC05, GC61 and GC16 (SFs. 1A, 3 and 4 respectively) or also GC10 and GC12. Physical properties increase upwards gradually till peaking to then decrease again, thus leading to bell or half bell shaped curves. This is especially in the case of GD, as illustrated by core GC18 (SF. 1B), where this parameter peaks at 2.1 g cm<sup>-3</sup> to then drop back to 1.7 g cm<sup>-3</sup>. PW-V and MS also show this pattern along F4 though it is occasionally smoothed. Porosity in F4 (24–64%) is in the same range than F3. Element contents and patterns are similar to those in F3 (Table 1). F4 appears along the entire range of locations, i.e. from proximal to distal.

**Facies 5 (F5)** is made of massive olive grey (5Y-4/2) unimodal silts. Physical properties show low variability, with high and uniform values in GD (≥2 g cm<sup>-3</sup>) and rather high values in MS (~3000 SI × 10<sup>-5</sup>), as illustrated for instance by cores GC19 (SF. 2) and GC16 (SF. 4). GD and MS make F5 somehow unusual as higher bound values in other facies commonly correspond to sandy silts and sands, whereas in F5 they correspond to silts. In contrast, PW-V does now show particularly high values but is rather uniform. Porosity range is narrower (31–55%) than for instance F3, F4 and F6, and about equal than to F2. Elemental contents also vary within forks that are narrower than in F3 and F4 (Table 1). F5 usually appears in intermediate locations, although we cannot discard another situation.

**Facies 6 (F6)** is made of massive to semi-laminated multicoloured, with dominating olive tones (e.g. 5Y), bimodal silts as observed,

amongst other, in cores GC18 and GC52 (SFs. 1B and 1C), and also GC20, GC53 and GC27. F6 physical properties are quite similar to F3, though generally linear and in the lower bound range, with 1.6–2.1 g cm<sup>-3</sup> for GD, P-WV close to 1490 m s<sup>-1</sup>, and around 1000 SI × 10<sup>-5</sup> for MS, as observed in cores GC18 and GC52 (SFs. 1B and 1C). In some cores, though, MS displays larger variability, from 200 SI × 10<sup>-5</sup> to 5000 SI × 10<sup>-5</sup> (e.g. core GC20). Element contents are similar to those in F3 and F4, with the exception of S (2.6–19 × 10<sup>3</sup> cts), which is close to the range of values in F1 and F2 (Table 1). F6 is common in distal locations within the study area.

F3, F4 and F5 have been identified up to ~1.4–1.5 km south of the main discharge point on the shoreline and down to 43 m depth (Fig. 1), and they appear in association in our cores. F6 extends slightly farther and deeper than F3 to F5, up to more than 1.6 km south of the main discharge point and down to 45 m depth south-westwards or even 53 m depth to the south (e.g. GC52; SF. 1C), but also north of the northern rocky ridge referred to in Section 2.1, as observed in core GC27 (Fig. 1). F3, F4, F5 and F6 are easily distinguishable from each other visually, and even more by using micro-CT images (SF. 4). Micro-CT images show the laminated character of F3, which is often interbedded with F4, as evidenced by differences in grey colour scale, together with sedimentary structures, such as cross-laminations, microfractures and other internal deformation structures like contorted layers and core-scale flame structures. F4 is seen in micro-CT images as non-laminated with subtle gradual hue changes in the grey scale and cross laminations at the facies top. Finally, F5 is seen as homogeneous intervals with middle tones in the grey scale (SF. 4).

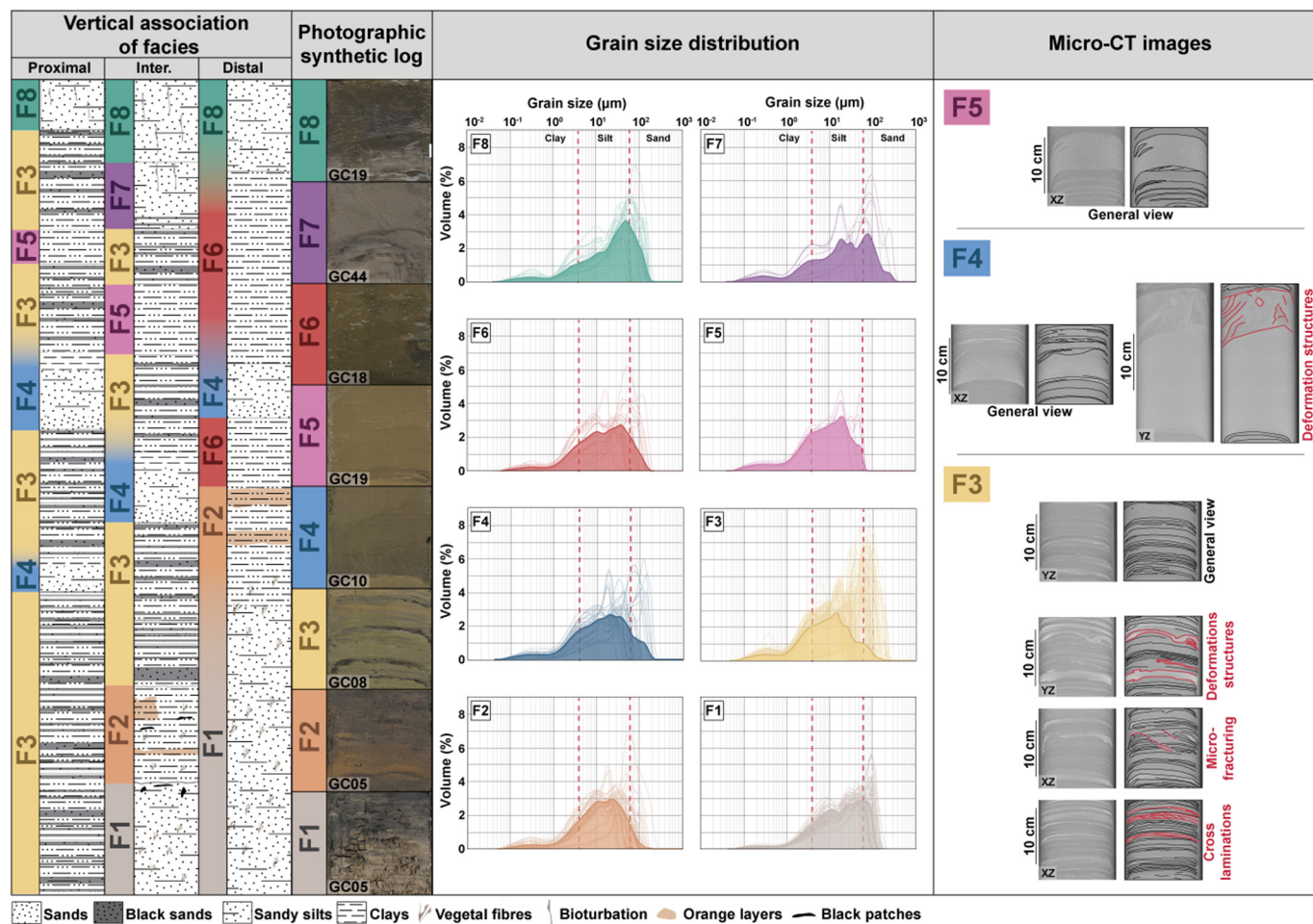
Visual characteristics and internal configuration correlate with physical properties, which variations generally relate to grain size changes as well. Nevertheless, distinguishing F3, F4, F5 and F6 from their chemical properties is not so obvious given the noticeable internal heterogeneity they present, with frequent small-scale changes. These four facies, F3 to F6, share a noticeable decrease in Zr, compared to F1 and F2, whereas Ca contents are shifted towards the middle-lower range, also with respect to F1 and F2 (Table 1). However, they are close to those of F7 and F8 (see further down). In addition, those four facies display fluctuating contents of the other elements measured, from Pb to Fe, with peak values that are amongst the highest for Zn (up to 45 × 10<sup>3</sup> cts, 1007 mg kg<sup>-1</sup>), As (up to 38 × 10<sup>3</sup> cts, 2755 mg kg<sup>-1</sup>), S (up to 140 × 10<sup>3</sup> cts) and Fe (up to 636 × 10<sup>3</sup> cts, 32%), mostly in facies F3 (Table 1). On the contrary, Pb and Cu peak values are lower than those in the underlying facies F2 (Table 1). Whereas the same set of facies, F3 to F6, commonly displays colour changes from one layer to another, mineralogical differences are scarcely relevant according to XRD analyses. Main mineral is quartz, followed by Fe-rich minerals such as pyrite, siderite, ankerite, magnetite and Fe-phylosilicates (e.g. clinocllore, greenalite and biotite). The same mineral suite has been found in the sands of Portmán beach (Manteca et al., 2014), where hematite and Fe silicates have been described as well. Calcite, dolomite, Zn-silicates, and other sulphides as

sphalerite or even arsenopyrite are present as secondary minerals. Samples from these facies display OC contents ranging from 0.13 to 1.28%, whereas IC ranges from 1.15 to 3.97%, which is less or is in the lower range of values observed in underlying facies F2 and F1 (Table 1). CaCO<sub>3</sub> contents range from about 2.4 to 8.3%, which again is less or is in the lower range of values found in F2 and F1 (Table 1).

**Facies 7 (F7)** is made of massive to semi-laminated (especially in the lower part of the facies) dark grey (5Y-4/1) polymodal, bioturbated silts and fine sands (Table 1). Porosity usually is in the 36–68% range, which is close to F5 and, especially, F6. F7 appears under F8 (see further down) and is quite rare, as it has been found in few cores (e.g. GC19 and GC16; SFs. 2 and 4). Concerning physical properties, whereas GD does not vary much (1.9–2.1 g cm<sup>-3</sup>), P-WV oscillates within the 1480–1630 m s<sup>-1</sup> range, which is similar to the one in previously described facies. MS shows a range of values (90–3000 SI × 10<sup>-5</sup>) that is narrower than in F2 to F6 and wider than in F1 (Table 1). The range of variation and peak Ca contents (17–92 × 10<sup>3</sup> cts) is lower than in any other facies but F5. Peak Zr contents (1–6 × 10<sup>3</sup> cts) are higher than in F3 to F5 and equal to those in F6 (Table 1). Zr increase with respect to the materials below can be rather pronounced, as seen for instance in core GC19 (SF. 2). Pb, Zn and As contents are generally lower than in underlying facies, while Cu, S and Fe could be either higher, similar or lower than in previously described facies, also depending on the specific facies considered for comparison (Table 1). For example, the fork for Cu contents (0.1–0.4 × 10<sup>3</sup> cts, 57–602 mg kg<sup>-1</sup>) is rather similar to most other

facies but F3 and, especially, F2. The fork for S contents (4–50 × 10<sup>3</sup> cts) is more or less close to those in F3 to F5, and clearly reaches higher values than in F6, F2 and, in particular, F1. Finally, the range of variation for Fe contents (203–476 × 10<sup>3</sup> cts, 10–24%) is of about the same order than in F2 to F6, with a higher lower bound than F2, F3, F4 and F6, and a lower upper bound than F2 to F6. The variation fork of F1 is the only one that is lower than F7 both in their lower and upper bound (Table 1). Mineralogy is dominated by quartz, phyllosilicates (namely clinocllore and biotite) and pyrite, with calcite, siderite, dolomite, magnetite, sphalerite and arsenopyrite as secondary minerals. Phyllosilicate peaks are sometimes pronounced.

**Facies 8 (F8)** consists of massive dark grey (5Y-3/1) to black (5Y-2.5/1) unimodal sandy silts and fine sands with signs of bioturbation. The porosity fork (34–69%) is about the same than in F7, with a dominance of the higher values within that range. F8 appears at the top of most sediment cores, such as GC05, GC18 and GC19 (SFs. 1A, 1B and 2). Where lacking it is likely because of the loss of the uppermost centimetres of the sedimentary sequence while coring, as it sometimes happens with gravity corers. Physical properties, which are close to those in F7, do not show any particular trend. In terms of element counts, F8 is very similar to F7, with about the same range of variation for the various elements but Ca (25–220 × 10<sup>3</sup> cts), Zn (8–45 × 10<sup>3</sup> cts, 171–990 mg kg<sup>-1</sup>) and S (4–91 × 10<sup>3</sup> cts), which values are most often higher in F8. Zr (1–7 × 10<sup>3</sup> cts) tends to increase upwards, either progressively or sharply till reaching values similar to those in F1 and F2,



**Fig. 2.** Graphic synthesis of the eight facies (F1–F8) identified in the area occupied by the submarine extension of the mine tailings deposit of Portmán Bay including synthetic logs of the vertical association of facies in proximal, intermediate and distal locations (not to scale), photographs of the facies in wet condition following core splitting, grain size distribution plots, and micro-CT images and their interpretation showing the internal configurations and sedimentary structures within facies F3, F4 and F5. In the interpreted micro-CT images, distinctive sedimentary structures and laminations are marked by red and black lines, respectively. This figure is to be viewed together with Table 1.



at least in some cores (SFs. 1, 2 and 4). As for F7, OC ranges from 0.25 to 0.87% and IC from 0.51 to 2.47%, which are not far from the overall range of variation found in F3 to F6 but are lower than in F1 and F2 in most subsamples. The fork for  $\text{CaCO}_3$  contents (1.9–9.3%) shows, jointly with F7, the lowest range within the identified set of facies.

Fig. 2 is a graphic synthesis of the eight facies (F1 to F8) described above, which complements Table 1 and brings in additional information, including synthetic logs of the vertical association of facies in intermediate and distal locations within the study area, photographs of the facies in wet condition as they appear in split core sections immediately after core opening, grain size distribution plots showing the unimodal, bimodal or polymodal character of the samples from each facies, and micro-CT images visualizing internal configurations and sedimentary structures within selected facies, namely F3, F4 and F5.

As shown in the synthetic logs, F1 and F2 always appear in this order from bottom to top and underlie all the other facies, whereas F8 always caps the sedimentary sequence in the retrieved cores if not lost during coring. When present, F7 underlies F8. On the contrary, F3 to F6 may appear interbedded at different levels in the sedimentary sequence and one or more of them may lack in given cores and locations (Fig. 2).

#### 4.2. Bay infill and shoreline evolution

A set of historical aerial photographs from 1956 to 2019 provides information on the pre-dumping state of Portmán Bay and on its progressive infill and associated shoreline advance till reaching its current state, and illustrates the persistence through time of sea surface suspensate plumes because of human activities linked to mining (Fig. 3).

The oldest photograph shows the original shape of Portmán Bay, with a small quay and a vessel loading pier to the west and centre of the bay, respectively. There are also some clearly visible floating suspensate plumes in the inner bay (Fig. 3A). The second image is from 1974 (i.e. 18 years after the beginning of mine tailings dumping into the sea) and shows how the tailings that had been discharged off bay ended to a large extent into it thus leading to a first period of infill mostly of the inner and western part of the bay. Floating particle plumes

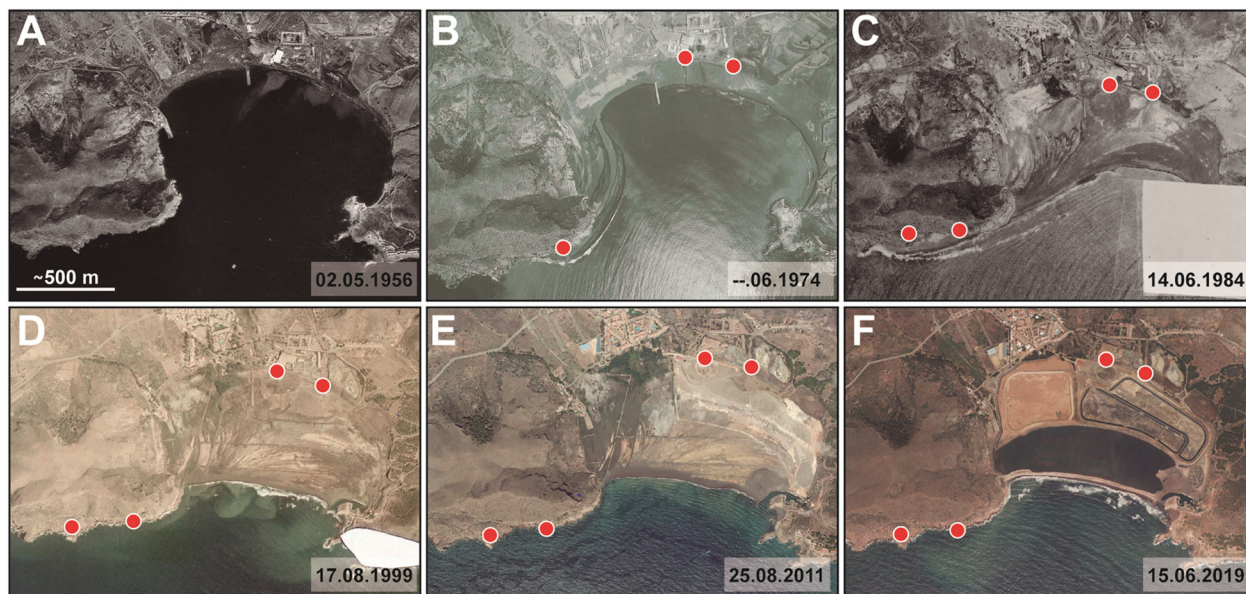
are clearly visible in and off bay, and the former quay and pier became useless as they got entirely surrounded by emerging tailings (Fig. 3B). The photograph from 1984 shows how infill has progressed from one side to the other of the bay, including some clearly visible accreting lines (Fig. 3C), which are indicative of a high-supply, wave dominated sedimentation pattern (Bridge and Demicco, 2008), as previously suggested by Pauc and Thibault (1976) in their pioneering study of the infill of Portmán Bay by mine tailings.

The 1999 image, which post-dates by 9 years the cessation of dumping operations, illustrates the complete infill of the bay and the persistent triggering of suspensate plumes issued from the artificial mine waste shoreline (Fig. 3D). The 2011 photograph further shows suspensate plumes and some smoothing of the artificial coastline jointly with, again, a nice succession of accretion lines and some signs of re-vegetation on the leftmost part of the bay and of human intervention (whitish area) in its innermost part (Fig. 3E). The most recent aerial view, dating from 2019, illustrates the intensification of human intervention on the emerged part of the mine tailing deposits within the bay, as shown by car trails and bounded sections including a shallow pool in greenish colours extending from side to side of the bay, parallel to a narrow, artificially upraised beach levee (Fig. 3F). Such an intervention was part of a remediation plan that was stopped shortly after its start due to lawsuits.

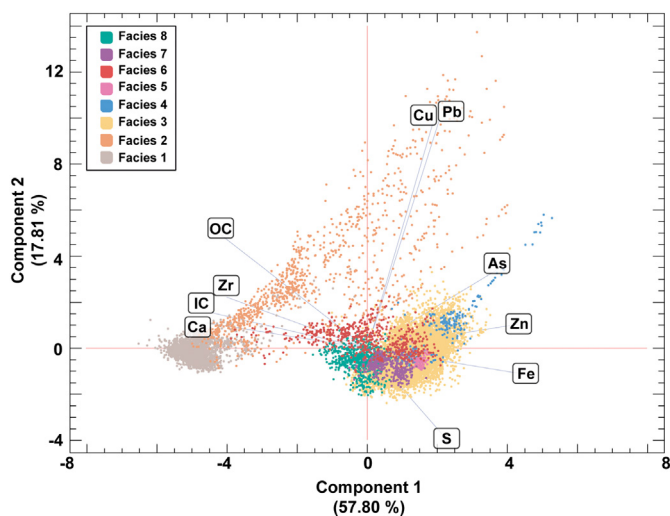
## 5. Discussion

### 5.1. Element sources and their associations as proxies for the interpretation of sedimentary facies

Devising the sources of metals (Ca, Zr, Pb, Zn, Cu and Fe), metalloids (As) and non-metals (S) in the investigated facies, and assessing their respective relationships, is a way to ascertain the origin of the facies themselves and of stratigraphic units in the investigated deposits. Element contents and distributions in the tailings themselves should mainly result from open pit mining, ore treatment and tailings discharge to the sea, eventually followed by post-depositional processes.



**Fig. 3.** Succession of aerial photographs (A, B, C, D, E and F) from 1956 (pre-dumping) to 2019 illustrating the infill of Portmán Bay and the evolution of the shoreline, jointly with human interventions in the post-dumping period. Note the presence of floating particle plumes in most images. Portmán village and what is left from “Lavadero Roberto” are clearly visible on the upper left corner of images E and F, and east of the village, respectively, and can be also spotted in the rest of images though not so easily. Images D, E and F show close to its lower right corner a curved waterway giving entrance to a small harbour used by locals, which was built after the dumping period. The squared and oblong white areas in the lower right corner of images C and D are intended to protect military installations from view. Photographs are from various sources and have been extracted from open access *Fototeca Digital del Centro Nacional de Información Geográfica* of Spain, except for image F, which has been downloaded from *Google Earth Pro*. Red dots mark mine tailings outfalls used through time. The main one is the westernmost, outside of the bay itself (labelled “Main discharge point” in Fig. 1). See main text for further details.



**Fig. 4.** Scatter plot obtained from a Principal Component Analysis (PCA) for As, Ca, Cu, Fe, Pb, S, Zr and Zn after 14,601 XRF data points, and OC and IC%. Coefficients for the two principal components are shown in Supplementary Table 3.

The question is to which point element contents and their associations are diagnostic in discriminating how the different facies formed and what each of them represents.

To that end a PCA and Pearson's correlation were applied to 14,601 data points from XRF elemental profiles of the above-mentioned elements together with OC and IC data (Fig. 4 and ST. 3).

The scatter plot of the two first components, PC1 and PC2, explains 75.61% of the total variance. PC1 (57.80% variance, horizontal axis) shows that all elements but Ca, Zr, OC and IC are grouped on the positive side of the plot (i.e. they are positively correlated) and they are strongly correlated between each other (ST. 3). On the positive side, the strongest correlations are those of Fe and Zn ( $r = 0.80$ ), and Cu and Pb ( $r = 0.75$ ). The only negative correlation amongst elements other than Ca and Zr with respect to the rest of elements is between Pb and S, but its value is very small (ST. 3). The second component (17.81% variance, vertical axis) places Pb, Cu and As and Zr, and OC, in clearly positive values while S is in the negative side. Ca and IC, and Zn and Fe are in intermediate positions, close to PC2 axis.

The PCA plot also shows how distinct F1 and, to a lesser extent, F2 are from the rest of facies (F3–F8), most of which data points form a rather compact cluster around the crossing of PC1 and PC2 axes (Fig. 4). Such a distribution is similar to the one found by Odhiambo et al. (1996) in a British Columbia coastal fjord where mine tailings from metallic ores had been dumped as well. It is to be noted that F2 shows a noticeable dispersion of its data points, from the location of F1 to the right and upwards, which is indicative of a transitional character between F1 and the rest of facies grouped in the main cluster. Data points from F7 and F8 appear in a rather compact distribution, to the right of the F1 cloud, thus indicating some affinities between them. This could be viewed as an incipient trend for F7 and F8 records to approach the one of F1. F6 instead shows a larger dispersion though not as pronounced as for F2. F3 and F4 also display some scattering to the right and upwards, which is indicative of internal variability. Overall, though with some overlaps, F3 to F8 occupy well-defined areas within the main cluster (Fig. 4), which supports them being considered as distinct facies.

Elemental contents and distribution can be used to distinguish geogenic from anthropogenic inputs in areas where natural sedimentation has been disturbed by human action, as is the case for Portmán Bay. Namely, Zr and Pb have been used previously as proxies for geogenic and anthropogenic inputs, respectively, in lake sediments (Boès et al., 2011). Zr is mainly present in mineral zircon ( $ZrSiO_4$ ), and is insoluble, immobile, weathering-resistant, not utilized biologically,

and lacks relevant anthropogenic sources (Hayashi et al., 1997; Koinig et al., 2003). In our case, Ca, IC and carbonates can also be considered as good geogenic proxies as, previous to dumping of mine tailings, sedimentation in the study area was dominated by  $CaCO_3$  deposits, as still is in nearby areas. This fits with the high contents of Ca and carbonates in F1 and, to a lesser extent, in F2 (Table 1). Ca and carbonate contents in F3 to F8 are attributed to minerals such as mainly siderite but also calcite and dolomite (Table 1). Therefore, taking Ca and Zr, and also  $CaCO_3$  contents, as geogenic proxies allows clearly differentiating F1 and F2 from the rest of facies.

Elements such as Pb, Zn, As, Cu and Fe, which are significantly present in the mined ores, represent anthropogenic inputs and, therefore, their presence in noticeable amounts in any given facies is indicative of human-mediated sedimentation. It should be noted that some of them show rather high correlation coefficients, such as those already pointed out for Fe-Zn and Cu-Pb, but also Fe-As ( $r = 0.60$ ), and Zn-As ( $r = 0.68$ ) (ST. 3). S has low to very low correlation coefficients, either positive or negative, with all other elements, though it is commonly more abundant in facies F3 to F8 than in F1 and most often F2 (ST. 3), as it could be expected in deposits resulting from the mining of sulphide ores.

From the geochemical viewpoint, F2 is particularly interesting as it shares physical and chemical characteristics that make it similar to F1 (e.g. OC contents, and also quite high contents of Ca and Zr) but also to some of the other facies, as it presents similar (e.g. Zn, As, Fe) or even higher contents (e.g. Pb and Cu) of anthropogenic elements with respect to individual facies from F3 to F8 (Table 1). Therefore, F2 should be considered a transitional facies marking the shift from natural sedimentary conditions represented by F1, as indicated by geogenic proxies, to human-disturbed conditions, represented by facies atop of F2, as shown by anthropogenic proxies.

One interesting aspect is how elements under scrutiny relate to OC in the different facies. It is well known from literature that heavy metal (i.e. Pb, Zn, Cu, Fe) and metalloid (i.e. As) contents have a strong affinity with organic matter and clay minerals, which can also play a major role in their segregation (Warren and Haack, 2001; Twardowska and Kyziol, 2003; Dou et al., 2013; Sindern et al., 2016; Delshab et al., 2017). Most of our facies are dominated by silts with varying proportions of fine sands and clays (Fig. 2 and Table 1), including the mine tailings. The minority character of clays in the deposit could be either because they were produced in rather small amounts during ore crushing or because the clay fraction was washed away by coastal hydrodynamics before final particle settling, or because of a combination of both processes. Crushing caused minerals usually appearing as coarse grains, such as quartz or magnetite, to be part of the finer fractions dominating the deposits, namely silts and fine sands (Table 1).

Correlation between the elements under consideration and OC in all facies and in F2 alone further shows the distinct character of the later (ST. 3). OC shows positive correlation with Ca ( $r = 0.80$ ) and Zr ( $r = 0.76$ ), i.e. the two geogenic proxies, and a negative correlation with heavy metals, especially Fe, Zn and As ( $r = 0.79, 0.65$  and  $0.47$ , respectively) (ST. 3). However, when looking at data points from F2 only, it appears that there is no relevant correlation of OC with the above, in contrast with all other facies (ST. 3). This would indicate that segregation and accumulation of heavy metals in F2 was driven by processes and mechanisms other than those controlling their presence in the facies above. These can only be sedimentary processes during the initial stages of dumping or changes in ore treatment, or a combination of both. It is to be recalled here that both peak values of Pb and Cu are reached within F2 (Table 1) and also that both elements are highly correlated in this facies (ST. 3). These “anomalous” concentrations of Pb and Cu in F2 could be caused by variations of extraction efficiency for the different metals in the froth floatation procedure (Ellis et al., 1994). Depending on pulp pH and on other factors, such as the use of ore depressors, recovery of Pb and Cu would be different from other

metals. In practice, the more the use of a “pyrite depressor”, the more Pb and Cu would be dumped in tailings (Cook et al., 2020). According to Banos-González and Páez (2013), and Manteca et al. (2014), in “Lavadero Roberto” ore processing plant in Portmán Bay pyrite recovery was performed systematically only since 1973, which means more Pb and Cu being dumped into the sea before that date, jointly with substantial amounts of Fe. The later would continue throughout the discharge period, as Fe was not an exploitation target at the time. This may also indicate that the floatation process for pyrite mineral was not effective until 1973, with the above-indicated consequences in terms of Cu and Pb dumping during the first period of sea discharges. The sharp increase of Pb and Cu, but also other elements at the base of F2 (e.g. core GC05; SF. 1A), and the occurrence of pronounced peaks – including those associated with orange layers – (e.g. cores GC52 and GC19; SFs. 1C and 2) might favour this view, though we cannot totally preclude elemental migration down the sedimentary sequence till the F1–F2 contact, at least locally, and subsequent concentrations at specific levels (Sims and Francis, 2010).

5.2. Stratigraphic units and their meaning

The facies described so far (cf. Sections 4 and 5.1) can be organized in stratigraphic units as related to pre-dumping (F1), start of dumping (transitional stage across the study area, F2), dumping period (F3–F6) and post-dumping (F8), the later preceded locally by a transitional

stage as well (F7) (Fig. 5). In the paragraphs below we provide elements sustaining such a stratigraphic organization.

The interpretation of F1 as a pre-dumping deposit is supported by the position it consistently occupies in the investigated sequence (i.e. the lowermost one), by the high proportion of shell fragments and vegetal fibres, the highest contents in OC and CaCO<sub>3</sub> of all facies, uniform to upwards decreasing trends in physical properties, low values of anthropogenic proxies, and high values of geogenic proxies (Figs. 2 and 4, SFs. 1 to 4, and Table 1). Vegetal fibres mostly correspond to *Posidonia oceanica*, a common sea grass species in the inner continental shelf of Murcia (Ruiz et al., 2015). This species usually forms rather extensive meadows in the Mediterranean Sea, from 5 m depth or less to about 40 m in ideal conditions, which are rooted in sands and coarser sediment they contribute to fix, including abundant shell fragments from organisms living in those meadows. Overall, this results in rather coarse, CaCO<sub>3</sub> and OC-rich deposits as those forming F1. Therefore, F1 is interpreted as representing the natural sediments of the continental shelf of Portmán Bay prior to the massive dumping of mine tailings. In stratigraphic terms, F1 is the basal unit of the investigated succession, hereafter named Unit 1 (U1) (Fig. 5A).

F2 appears always atop of F1 and below other facies and seems to be rather widespread according to core data. Physical properties are uniform most often, only with punctual spikes, and roughly similar to those in F1, with the noticeable exception of MS as it reaches much higher values at some intervals (Table 1). Another major difference

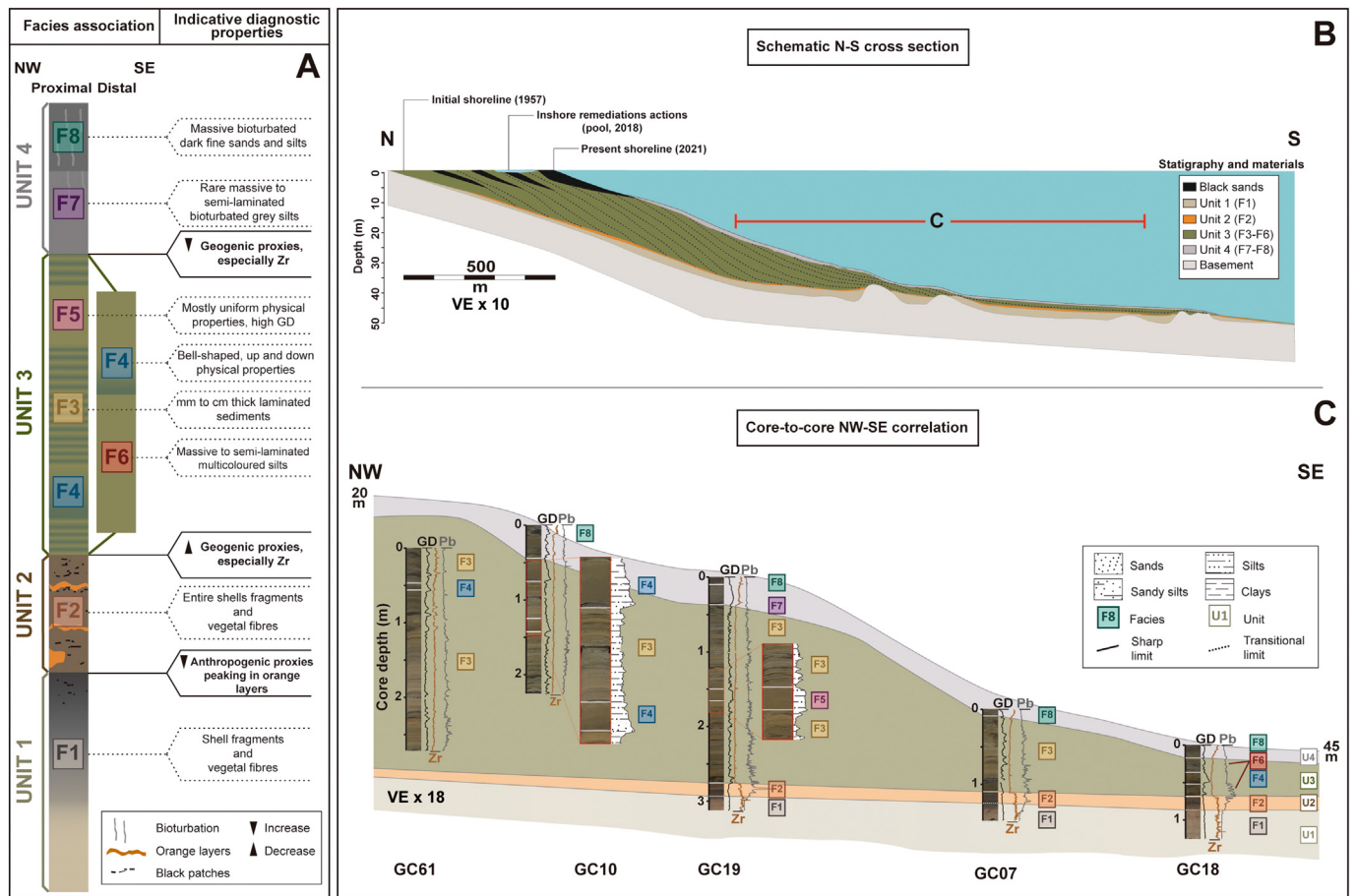


Fig. 5. (A) Facies groupings (proximal to distal) and resulting stratigraphic units in the investigated deposits together with indicative diagnostic properties. (B) A general schematic N-S cross section of the area off Portmán Bay covered by the submarine extension of the mine tailings deposit, partly based on Manteca et al. (2014). (C) Core-to-core correlation panel along a 1360 m long section across cores GC61, GC10, GC19, GC07 and GC18. Diagnostic properties in facies grouping (A) are purely indicative, and details can be found in the main text and in Table 1. Dotted lines in A represent facies properties, while continuous lines represent unit-scale properties. The red line in B shows the indicative location of the core-to-core correlation in C. Note how U3 rapidly thins seaward (i.e. south-eastern wards) both in B and C. The core-to-core correlation panel in C shows high-resolution colour line scan camera photographs, gamma density (GD; 1.5–2.1 g cm<sup>-3</sup>), Zr (0–6 cts × 10<sup>3</sup>), and Pb (0–600 mg kg<sup>-1</sup>) logs as representative of physical properties, and of geogenic and anthropogenic proxies. It also includes GD zooms at specific intervals within U3 to show trends. Section C not to scale. For location of sections B and C see Fig. 1.

with respect to F1 is an abrupt increase in anthropogenic proxies, especially Pb and Cu (cf. Section 5.1). Also, there is a relevant decrease in shell fragments and vegetal fibres, a slight reduction of grain size, and a lesser reduction in geogenic proxies, OC and CaCO<sub>3</sub> contents. From the mineralogical viewpoint, there are semblances to F1 but also worth noting differences as indicated by the presence of Fe-rich minerals such as siderite and magnetite. All these observations lead to interpreting F2 as formed during the initial stages of mine tailings dumping at sea, in a time period when dumping rates were relatively low (~1000 tons per day; cf. Section 1). F2 actually represents a transitional facies from F1 to the facies above. The very thin nature of F2 or its lack in some cores together with the high metal contents at the very top of F1 is indicative, first, of the locally condensed character of this facies; second, of the still limited arrivals of dumped materials at some core sites at least; and, third, of an initial period, likely of short duration (i.e. a few years) when natural sedimentation and tailings accumulation were contemporaries. All of the above, allow us identifying F2 as a mixed natural and anthropogenic-influenced deposit marking the transition from natural sedimentation conditions to artificially driven ones. From the stratigraphy viewpoint, and from bottom to top, it constitutes Unit 2 (U2) (Fig. 5A).

F3, F4, F5 and F6 appear vertically interstratified in different orders (Figs. 2 and 5, and SFs. 1 to 4) and likely also are horizontally interconnected, as one may evolve to the other, so that they form a facies association. The Zr record, and sometimes the Ca record, allow easily recognizing the boundary between F3 (or another facies in the association) and the underlying F2 (e.g. cores GC05, GC18, GC19; SFs. 1A, 1B, and 2). Also, a more or less pronounced decrease in PW-V values and an increase in MS values correspond to this boundary. An increment in the Zr record marks the upper limit of this facies association.

Considered as a whole, such an association is appreciably heterogeneous at small scale though it might look homogeneous at deposit scale. Obviously, differentiating one from each other instead of considering all of them as a single facies with more or less noticeable internal variability, which would have been the easiest, involves a noticeable effort and a careful analysis of the various log records. On one side, such a grouping is sustained by the obvious affinities partaken by those facies (Table 1), pointing to shared background deposit-forming processes involving hypopycnal flows like those shown by suspensate plumes in Fig. 3 and, mostly, mid-water and near-bottom hyperpycnal flows whereas, on the other side, the recognition of different facies within this package illustrates the internal complexity of the mine tailings submarine deposit off Portmán Bay.

Heterogeneity in F3–F6, and internally in each of the facies, is illustrated by fluctuating patterns and values of physical and chemical properties, including a rather wide range of porosity values (Table 1, and SFs. 1 to 4). This facies association achieves its maximum thickness (>4.20 m in our cores, and probably more as in some cores we did not reach the facies below) the closest to the shoreline discharge pipe and then thins progressively seaward (Fig. 5B and C). Distinguishing between the various facies has been feasible because each of them shows enough differences, especially in terms of physical properties, which suggests somehow distinct bed and in suspension transport and accumulation processes and/or different intensities of them while in action. Differentiating those facies after chemical properties becomes more difficult as, at least for some of them, there is a quite large internal heterogeneity, with high frequency changes succeeding one another (SFs. 1 to 4). In general terms, the geochemical distinctive signal in this facies association is a marked decrease in geogenic elements, especially Zr, even though Ca remains relatively high as amongst the exploited ores there was a quite high proportion of Ca-bearing minerals. It should be kept in mind that whereas ore processing had a homogenisation effect on the tailings finally released to the sea, the exploited ores were themselves heterogeneous and, therefore, different types of “homogenised slurries” were likely dumped, not to talk about possible variations in processing treatments through time. The numerous

sedimentary structures in this facies association (Fig. 2) result from both *syn*-sedimentary (e.g. cross-laminations) and post sedimentary processes (e.g. microfracturing and plastic deformation structures), the later likely related to overloading because of very high accumulation rates (cf. Section 5.3), especially in proximal and to a lesser extent intermediate areas. The laminated character of some of those facies eases the visualization of deformation (e.g. F3 but also F4 as shown in Fig. 2), mostly in upper levels.

All physical and chemical evidences clearly points to F3–F6 as deposits formed during the most intense period of tailings discharge, though with variations within that time period and, possibly, also depending on specific locations within the overall area covered by the deposit. Beyond changes in transport and accumulations processes, the development of this set of facies likely relates to fluctuations in discharge, involving rates and materials' character (e.g. grain sizes and composition), and to naturally variable coastal marine dynamics influencing sedimentary processes themselves and tailings dispersal. Occasional cleaning operations of the froth floatation plant might have contributed as well to the observed variability.

From the stratigraphical viewpoint, the F3 to F6 facies association forms a distinct unit that we have named Unit 3 (U3) (Fig. 5A), representing the main period of tailings discharge at sea. Consequently, the upper boundary of U3 tags the end of the mine tailings dumping period in the area.

F8 and the rather infrequent F7 also display noticeable similarities and, therefore, they can be grouped. Physical properties in both facies are more uniform than within those forming U3, showing relatively high values at the bottom and commonly upwards-decreasing trends, likely reflecting re-naturalisation and the installation of more uniform sedimentation conditions across the entire area. Stabilization of MS values around  $1000 \text{ SI} \times 10^{-5}$  is remarkable, despite some spikes around  $3000 \text{ SI} \times 10^{-5}$  that correspond to sandy layers, likely magnetite-rich. There are also some bioturbation marks, which support the re-naturalisation view as they indicate some restart of benthic and infaunal activity. The geochemical signature in this cluster shows a gradual increase in geogenic elements, which is especially sharp in the case of Zr, altogether with a gradual decrease or stabilization of anthropogenic elements compared to U3. However, relatively high amounts of As, Zn and Pb, amongst others, still occur in the uppermost centimetres, as also observed by Cerdà-Domènech et al. (2020). The intermediate character of F7 and F8 properties clearly points to a mixture of lag deposits from the top of U3, which seems to be dominant, and strictly post-dumping allochthonous particles from the nearby coastal area. It should be noted that a significant proportion of allochthonous particles result from erosion and subsequent transport of the emerged part of the mine tailings deposit (Fig. 1), thus helping to keep the “tailings heritage” in materials post-dating the dumping period.

Given the above observations, it is clear that these two facies, F7 and F8, represent the end of the mine tailings dumping period and a progressive return to new “natural” conditions that, in any case, are not the same than in the pre-dumping period. From the stratigraphic viewpoint, these two facies are grouped as Unit 4 (U4) (Fig. 5A), even though it could be discussed if F7 is more transitional in character than F8, and also if F7 could be condensed in some cores, similarly to F2. The rather rare occurrence of F7 in the investigated cores prevents a finer reading and interpretation in this respect.

### 5.3. Mine tailings sedimentation rates

Since the start and end dates of the dumping of mine tailings at sea are well-known, sedimentation rates along transects or in single points can be easily calculated, provided that the exact depth of the tailings base and top are known to derive the cumulated thickness. In sediment cores, the base of the tailings could be placed at the bottom of U2 representing the transition from pre-dumping to dumping conditions, whereas the top of the tailings should be placed either at the upper

boundary of U3 or at the top of the entire sequence (i.e. at the seafloor) if we consider that U4 is dominated by lag deposits resulting from reworking of the top of the tailings unit s.str., namely U3.

Our sediment cores reach the bottom of U2 only where the materials above are thin enough (ST. 4). In other words, our cores do not reach the bottom of U2 where the tailings deposit is thicker than the maximum core penetration (i.e. 4.3 m). A simple geometrical projection, similar to the one in Manteca et al. (2014) (Fig. 5B), going from our distal most cores cutting the base of the tailings to the initial shoreline position (Fig. 1), taking also into account the present bathymetry, indicates that the maximum thicknesses of the waste deposit should occur below the modern shoreline or at short distance from it, both in landwards and seawards directions (i.e. in the proximal area of the marine extension of the deposit). It can be inferred that the geometry of the tailings deposit consists of a prograding coastal sedimentary prism that wedges out landwards and seawards from the approximate location of the current shoreline (Fig. 5B). This allows estimating a maximum thickness of about 17–21 m in the most proximal area underwater (<10 m water depth, WD), which is slightly larger than the one that could be derived from the section in Manteca et al. (2014). A similar geometry has been observed in other mine coastal mine tailings deposits extending underwater, such as Black Angel Mine in Greenland and Lihir Mine in Papua New Guinea. In the first, tailings reach about 20 m thick in proximal areas to thin out to less than 20 cm in distal parts. In the Lihir Mine the maximum thickness in proximal parts is over 500 m, from where the tailings deposit thins to a few cm in distal parts, 20 km far from the depocentre (Morello et al., 2016). Beyond the closeness to the main discharge point and the effectiveness of dispersal processes, it is obvious that the topography of the original seafloor may cause local thickenings of tailings deposits in depressions and thinning above former positive relieves, such as the shoreward continuation of the NW–SE oriented rocky ridge to the east of the study area outlined in Fig. 1, or other now buried rocky outcrops. ST. 4, summarizes sedimentation rates of mine tailings obtained from our cores together with those deduced from the geometric estimation of thickness evolution.

As it could be expected, assuming some error margin from inferred geometric reconstructions, sedimentation rates markedly diminish with increasing distance to the tailings main discharge point (DDP) on the shoreline (Fig. 6 and ST. 4), so that rates in excess of half a  $\text{m yr}^{-1}$  in the most proximal area lead to a few tens of  $\text{cm yr}^{-1}$  in intermediate positions (e.g.  $\geq 12.68 \text{ cm yr}^{-1}$  at 24 m depth and 480 m DDP) to barely  $0.38 \text{ cm yr}^{-1}$  in the most distal part of the deposit's submarine extension, as already suggested by the geometric reconstruction in Manteca et al. (2014) (Fig. 5B).

Sedimentation rates in submarine mine tailing disposal areas are not widely reported in the open literature, nor they cover the full extent from proximal to distal sections. In some cases, they are much lower than the peak values found off Portmán Bay, as illustrated by study cases in Black Angel Mine, Greenland, with sedimentation rates between  $0.16$  and  $1.14 \text{ cm yr}^{-1}$  (Elberling et al., 2003) and Repparfjorden in Norway, with rates of  $0.07$  to  $0.43 \text{ cm yr}^{-1}$  (Sternal et al., 2017). In the other end is the case of Misima Mine in Papua New Guinea, where sedimentation rates in dumped tailings range from  $10 \text{ m yr}^{-1}$  to  $1\text{--}2 \text{ cm yr}^{-1}$  (Jones and Ellis, 1995). Knowing sedimentation rates in underwater accumulations of mine tailings, especially where they are actually high, is of utmost relevance not only because of suffocation of pre-existing benthic habitats, loading of the water column with suspensates and pollution issues, but also because hyper-sedimentation may lead to overpressures in the tailings pile subsequently triggering gravitational failures and waste re-sedimentation as described, for instance in STD placements in Fraenfiorden (Burd et al., 2000; Baeten et al., 2020) ND Lillebukt (Bøe et al., 2018).

Peak sedimentation rates in the submarine mine tailings deposit of Portmán Bay are extraordinarily high compared to those in natural coastal environments, including most modern prodeltas, where they are normally in the order of several to a few tens of centimetres per

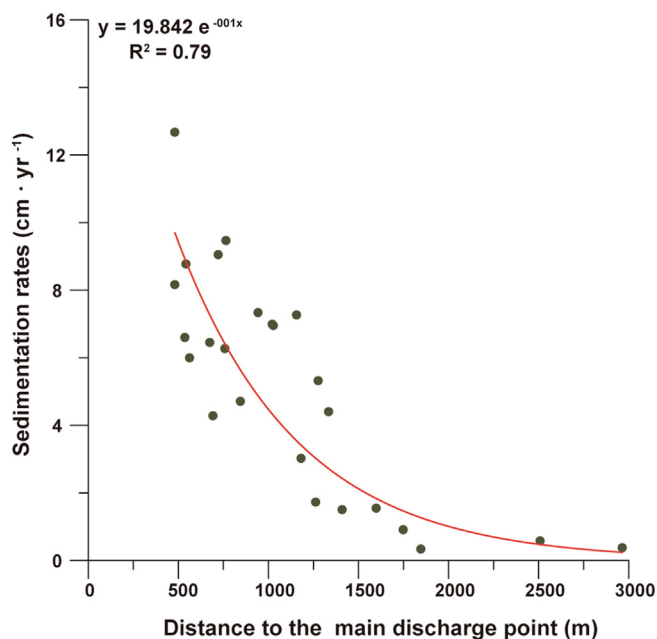


Fig. 6. Evolution of sedimentation rates of mine tailings forming Unit 3 off Portmán Bay as a function of unit thickness in the investigated sediment cores and of core distance to the main discharge point.

year (e.g. Bhattacharya et al., 2020), counting also those off river mouths considered to be high discharge, such as the Yellow River in China (Zhou et al., 2016). As in Portmán Bay, in these natural environments sedimentation rates decrease as a function of distance to the entry point (Fig. 6), as nicely illustrated for instance by a delta lobe that started to develop in 1976 off a new Yellow River mouth, where they range from  $5$  to  $18.6 \text{ cm yr}^{-1}$  on the delta front slope to  $2 \text{ cm yr}^{-1}$  at the prodelta slope toe (Zhou et al., 2016). Only some ultra-high discharge rivers result in sedimentation rates off their mouths that are equivalent—or even higher—than those in areas affected by massive discharges of mine tailings with high sedimentation rates, eventually reaching locations that are far from entry points. For example, sedimentation rates  $250 \text{ km}$  out of the Amazon River mouth may reach more than  $10 \text{ cm yr}^{-1}$  (Kuehl et al., 1986, 1996). Also, sedimentation rates of  $0.2 \text{ cm d}^{-1}$  (or  $76 \text{ cm yr}^{-1}$  assuming constant sedimentation) have been reported in a submarine canyon fed by Sepik River mouth, in Papua-New Guinea (Walsh and Nittrouer, 2003).

#### 5.4. Burial of *Posidonia oceanica* meadows

The abundant vegetal fibres and shell fragments in U1 and U2, together with other evidence, as explained above, testify the disappearance by suffocation and burial of *Posidonia oceanica* meadows covering large spans of the seabed in the investigated area prior to the dumping period, as indicated by its systematic presence in all cores containing such units and its forming facies.

Such a benthic community disappearance event took place at the pace of mine tailings spreading from the entry points and of their subsequent accumulation, therefore starting close to shore to gradually advance towards more distal areas. This implies that suffocation and burial progressed as an expanding wave driven by hyperpycnal flows, reaching first the shallower areas and the deeper areas later on. The discharge of tailings into the sea also fed hypopycnal flows, which had the capability to spread to a much wider area than the one reached by hyperpycnal flows (i.e. essentially the one occupied today by the main tailings deposit), subsequently extending the spatial range of disturbance or loss of natural benthic communities, including *P. oceanica*. Actually, the coastal stretch in between Portmán Bay and the city of

Cartagena, to the west, is where *P. oceanica* meadows are dwindling and are less developed along the entire coast of Murcia province (Ruiz et al., 2015). Whereas the release of metals from suspensates into seawater is perfectly illustrated by Bourrin et al. (2021) after a resuspension experiment of the mine tailings in 2014, their harmful effects on organisms was aptly demonstrated after the same experiment by Mestre et al. (2017). Last but not least, the sudden and dramatic shift in environmental conditions resulting from the initiation of massive mine tailings discharge off Portmán Bay must have affected other benthic communities typical of shallow, sediment-starved regions in the western Mediterranean Sea (Canals and Ballesteros, 1997; Cebrián et al., 2000). However, we have not been able to identify evidence for such additional impacts in our sediment cores so far.

While providing a highly relevant number of ecosystem services (Sanchez-Vidal et al., 2021 and references therein), *P. oceanica* communities have been declining in the Mediterranean Sea in terms of areal extent, cover and shoot density at least between 1842 and 2009, according to several authors (Marbà et al., 2014; Telesca et al., 2015). In the Murcia province it has been estimated that about 7.7 km<sup>2</sup> of the meadows have been lost in the last decades, of which 2.75 km<sup>2</sup> would correspond to the area off Portmán Bay because of burial by the mine tailings (Ruiz et al., 2015; Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor, 2017). Beyond burial situations, the occurrence of rather extensive seabed areas now occupied by dead *Posidonia* rhizomes replacing former healthy meadows is quite common in some coastal stretches of the Spanish Mediterranean Sea, such as south of Barcelona city, where signs of recovery have been observed recently (Canals et al., 2020). The causes of the poor state of *P. oceanica* meadows are multiple, including diminution of light penetration because of increased loads and persistence of suspensates and chemical pollution, as it would be the case in the broad area around Portmán dumping site amongst other areas, and also the effects of severe coastal storms (Alcoverro et al., 2020 and references therein).

The impact caused by the 1957 to 1990 massive dumping of mine tailings on the benthic ecosystems of Portmán Bay and the nearby inner continental shelf has thus caused the local extinction of benthic habitats and species for which, 30 years after, there are null signs of recovery. Therefore, a true ecosystem shift has occurred in Portmán Bay and the area nearby because of human activities. Eventually, a comeback of *P. oceanica* to the area sometime in the future seems very unlikely given the resulting dramatic change in the nature of seabed substrate and associated environmental conditions. In case, it would be worth monitoring how benthic habitats in the impacted area evolve through time.

##### 5.5. Man-mediated evolution of Portmán Bay and the nearby inner shelf

Observations and interpretations in previous sections can be summarized in the form of a conceptual model showing how the inner shelf offshore Portmán Bay has evolved through time from initial natural conditions to its current state as a consequence of a long-lasting period of dumping of mine tailings into the area (Fig. 7). This observation-based conceptual model encompasses the last 70 years of Portmán Bay's history.

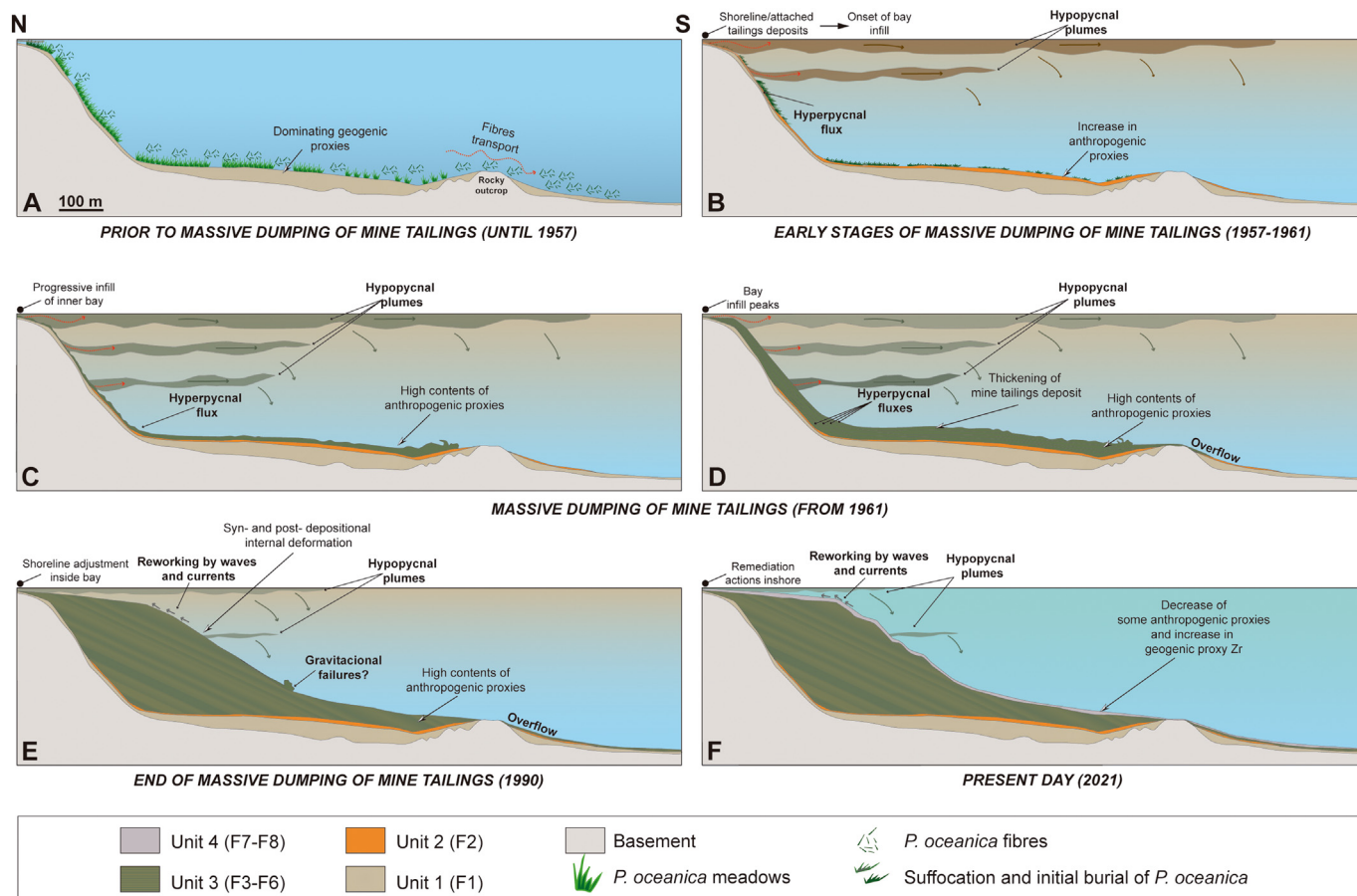
Prior to the massive dumping period resulting from the shift to large-scale open pit mining operations in the nearby Sierra Minera de Cartagena (cf. Sections 1 and 2.2), environmental conditions within the bay were essentially the natural ones, with typical warm temperate, carbonate-rich sedimentation on a sediment-starved shallow inner shelf including extensive *P. oceanica* meadows that sustained a highly diverse ecosystem, as it could be found in other Mediterranean areas nearby (Canals and Ballesteros, 1997; Cebrián et al., 2000). However, for years before the inception of massive dumping there were already small volume discharges at a few points along the bay's shore by means of a short pipe from "Lavadero Roberto" and a natural watercourse that remained dry most of the time, as indicated by the coast-

attached plumes in Fig. 3A. This stage is recorded by F1 sediments, identified as stratigraphic U1, and is illustrated by Fig. 7A.

Dumping of mine tailings from 1957 to 1961, with possibly some rather limited amounts in earlier times, triggered the first infill stage of Portmán Bay, led to the development of plumes of suspensates and to the initial spreading of tailings to most of the study area where they started suffocating *P. oceanica* meadows, as observed in our cores, thus leading to the formation of transitional F2 mostly during that period, which corresponds to stratigraphic U2, as shown in Fig. 7B. The regime shift in the marine area nearby Portmán Bay had started. The time of U2 marks an abrupt increment in heavy metal contents in the sediments (Table 1), pointing to the arrival of contaminated particle loads as far as at least 2.5 km from the entry points of mine tailings at the shoreline during this early stage of discharge. The maintenance of similar physical properties of the sediment and rather significant contents of geogenic proxy Zr indicates that the natural signature is partly preserved in F2. Particle transport proceeded mainly through buoyant sediment plumes (i.e. hypopycnal flows) with hyperpycnal flow contributions restricted mostly to the shallowest areas, as indicated by U2 grain size in our cores (i.e. silts lacking of sand grain-sized particles). This was a time when natural benthic habitats, including *P. oceanica* meadows, had to cope with increasing sedimentation rates to survive.

The placement of the first outfall pipe on the cliffs west and out of the Bay in 1961 (cf. Sections 2.2, 4.2 and Figs. 1 and 3) opened the period of massive injection of mine tailings into Portmán Bay and the adjacent marine area. That period lasted till 1990, when dumping ended, i.e. along three decades, and led to the ultimate suffocation and burial of the natural seabed and to the development of a thick mine tailings littoral prism encompassing the different facies (F3–F6) forming stratigraphic U3 (Fig. 7C, D and E). Local accumulation rates peak at more than half a meter per year where U3 is thickest, i.e. close to the modern shoreline, to progressively diminish both landwards and seawards till the tailings prisms wedges out (Figs. 5 and 6, and ST. 4). Such high sedimentation rates, at least locally, and the small-scale deformation structures already observed in our cores (cf. Sections 4.1 and 5.2) point to the likelihood of deformation at larger scales within the mine tailings deposit to accommodate sedimentary overloading, which might result in creepfolds eventually evolving into listric faults where the tailings' pile is thicker. The human-mediated character of U3 is further demonstrated by high values of anthropogenic proxies and overall mineralogy (Table 1). U3 and its building facies resulted from a combination of near-bottom hyperpycnal and hypopycnal flows, likely with a dominance of the first, as shown by the interbedding of intervals with tractive sediment transport structures (F3 and F4) and other intervals that are more homogeneous in character (F5), grain size distributions ranging from unimodal to bimodal and polymodal, or grain size itself with more common occurrence of fine sands than in, for instance, F2. In that respect, it should be kept in mind that peaks in some physical properties such as GD and MS within U3 and more in detail, for example, within F3, correspond to black sandy layers with highly abundant, dense Fe minerals, like magnetite (5.18 g cm<sup>-3</sup>), pyrite (5 g cm<sup>-3</sup>), siderite (3.96 g cm<sup>-3</sup>) or Fe-phyllsilicates and other Fe-oxides (www.mindat.org). Grains of these minerals cannot be transported hypopycnally, as density of standard seawater only is 1.27 g cm<sup>-3</sup>. Further, tailings deposits in Portmán Bay display GD between 1.5 and 2.2 g cm<sup>-3</sup>, and more generally 1.7 and 2.2 g cm<sup>-3</sup> (Table 1). Obviously this does not prevent a fraction of the tailings to be transported by floating through the mediation of buoyancy-facilitating processes (e.g. flocculation, aggregation), but strongly reinforces the prevalence of near-bottom hyperpycnal transport.

We hypothesize that the two straight, positive relief forming rocky ridges outlined in Fig. 1 might have acted as natural barriers preventing a farther spreading of tailings over the seabed. However, this barrier effect was not perfect, as materials belonging to U3 or to transitional F6 above have been identified in cores GC52 (SF. 1C), GC53 and GC27 (Fig. 1), which are all located down flow, to the south and east,



**Fig. 7.** Conceptual model in a N-S direction (see location in Fig. 1) showing the evolution of inner shelf environments (A, B, C, D, E and F) off Portmán Bay during the last 70 years, including the period prior to massive dumping, and the massive dumping and post-dumping periods. An indicative horizontal scale is provided. Vertical dimension not to scale.

respectively, of those ridges. This is viewed as a clear indication that some overflow occurred, as indicated in Fig. 7D and E, even if restrained. In other words, in Portmán Bay the dispersal of mine tailings dumped at sea was topographically restricted by two main elements, which are the natural shoreline itself and the two parallel NW–SE oriented rocky ridges to the north and south of the main accumulation area, where most of our cores were obtained (Fig. 1). In addition of preventing farther spreading it is also likely that such buttressing of the mine tailings pile forming U3 mitigates further internal deformation at various scales, with the potential to eventually lead to the destabilisation of the deposit. Natural topographic constrictions of various types to mine tailings deposits are rather common occurrence as shown by examples of dumping sites in rivers, lakes, fjords, shallow bays and deep-sea environments, like submarine canyons (e.g. Hay, 1981; Ellis et al., 1995; Berkun, 2005; Bøe et al., 2018).

The post-dumping situation, from 1990 to present times, essentially involves minor sediment contributions from the coastal area, including inputs from rare discharges of local “ramblas”, and the reworking by wave action and associated coastal currents of the topmost part of the tailings accumulated during the dumping period (Fig. 7E and F) and of the shoreline. Such a setting can also involve the release of occasional buoyant plumes spreading fine particles to the areas nearby (Fig. 3E and F). This would especially be the case during and after the occurrence of torrential rain and sea storm events (cf. Section 2.1). The consequence is the development of the centimetre thick upper stratigraphic unit U4 made of F7 and F8. This unit marks the reestablishment of bioturbation marks, which were totally lacking in U3 and, therefore, indicates a return tendency towards somehow more “natural” conditions. Varying degrees of recovery back to natural conditions have been identified in other areas affected by massive mine tailings discharge, though

not necessarily involving the same species and habitats that were originally present (Kline and Stekoll, 2001; Burd, 2002; Gollner et al., 2017; Trannum et al., 2020).

U4 has a mixed character, including either a transition or sharp shift, depending on each specific location, to deposits holding a residual lag component from underlying materials together with brand new, though limited sedimentary inputs. Hypopycnal flows likely continue playing a role, like possibly rare hyperpycnal flows do. The trend towards more “natural” conditions is reinforced by records of geogenic proxy Zr, which reaches values in F8 that are higher than in underlying U3, and by those from some anthropogenic proxies, such as Pb and Cu, commonly showing lower contents than in most facies forming U3. However, no vegetal fibres neither shell fragments have been found in U4, which indicates that restoring of “true” natural conditions, as the ones recorded in U1, still is far away.

## 6. Conclusions

A set of 28 sediment gravity cores totalling more than 60 m in length document the history of the transformation of Portmán Bay, in Murcia, SE Spain, from an almost natural state to its current situation, after a 33 years long (1957–1990) intervening period of massive dumping of mine tailings. The comprehensive analysis, mainly by non-destructive, high-resolution geochemical and geophysical techniques, of this set of gravity cores, which were collected over the inner continental shelf extension of the mine tailings deposit, has allowed characterising the sedimentary facies of the materials underlying such deposit, of those constituting the deposit itself, and also of layers formed after the cessation of dumping. Such sedimentary facies have been subsequently grouped in stratigraphic units U1 to U4, of which U1 is pre-dumping,

U2 illustrates the onset of massive dumping and is, therefore, transitional in character, U3 represents the most of the dumping period, and U4 postdates such period and marks a transition towards a new state of sedimentary conditions. Dominant grain sizes in all materials are silts and fine sands, with minor amounts of clays. Sedimentary structures in sediment cores, mainly in facies forming U3, are indicative of sediment transport processes (i.e. hyperpycnal flows) and of syn- and post-depositional deformation processes.

Two groups of geochemical proxies have been used to identify geogenic vs. anthropogenic influences on the different facies and units. Zr, Ca, IC and carbonates are good geogenic proxies and as such their contents are higher in pre-dumping materials, i.e. in facies F1 forming U1. Metals occurring in the mined ores, such as Pb, Zn, As, Cu are good anthropogenic proxies. Individual facies F3-F6 forming the main tailings unit U3 have peak Fe contents ranging from 27 to 32%, which are extremely high. MS reflects the presence of Fe-bearing minerals in U3 ( $100\text{--}9300 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ) and to a lesser extent in transitional unit U2 ( $0\text{--}6000 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ) and in post-dumping U4 ( $4\text{--}3300 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ), which is partly made of reworked materials from the top of U3, where the bulk of tailings is. In contrast, the pre-dumping unit U1 shows very low MS ( $0\text{--}150 \text{ SI} \times 10^{-5}$ ). Two anthropogenic proxies, Pb and Cu, peak at transitional unit U2, which marks the onset of tailings disposal in the study area. This could be attributed to scarcely efficient extraction of those metals in the earlier stages of industrial open pit mining and ore processing, though other causes cannot be precluded.

The sedimentation rates of tailings display a pronounced gradient from proximal subareas (i.e. the closest to the main discharge point into the sea), with values eventually in excess of  $50 \text{ cm yr}^{-1}$  as derived from the geometric reconstruction of the tailings deposit, to the most distal ones, where rates less than  $1 \text{ cm yr}^{-1}$  have been recorded in our sediment cores. The range of values in these cores, which were obtained in intermediate and distal areas with respect to the location of the main discharge point, is from more than 8 to  $12 \text{ cm yr}^{-1}$  for cores shallower than 25 m of water depth to less than  $0.6 \text{ cm yr}^{-1}$  for cores at 53 m depth.

Our core records testify the burial of *P. oceanica* meadows covering the seafloor before the onset of massive mine waste, as evinced by abundant vegetal fibres and carbonate shell fragments in the lowermost unit U1. The characteristics of post-dumping sediments forming U4 are far from those found in pre-dumping sediments, which means that 30 years after the cessation of dumping the original sedimentation (and environmental) conditions in the area have not been restored. Actually, it is very doubtful that they will be reached ever again, at least in a reasonable timeframe.

In our view, challenges ahead and future works to address them should give priority to the following: (i) determining the speciation of metals and metalloids within and around the mine tailings deposit, with the focus on those with the highest toxic potential, so that their bioavailability could be assessed; (ii) deepening the study of the transfer of dissolved elements between the tailings deposit, pore waters and marine waters, and its dispersal patterns and rates in the wider marine environment; (iii) investigating processes of mineral alteration and formation of new minerals within the tailings deposits; and, last but not least, (iv) monitoring the evolution of the habitat from the biological and ecological viewpoints, including all size organisms and compartments.

#### CRediT authorship contribution statement

**Andrea Baza-Varas:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Visualization, Writing – original draft. **Miquel Canals:** Conceptualization, Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing. **Jaime Frigola:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Supervision. **Marc Cerdà-Domènech:** Methodology, Formal analysis, Data curation. **Nil Rodés:** Methodology, Formal analysis, Data

curation. **Marta Tarrés:** Methodology, Formal analysis. **Anna Sanchez-Vidal:** Conceptualization, Project administration, Methodology, Supervision. **D. Amblàs:** Methodology, Data curation. **X. Rayo:** Methodology, Data curation. **E. Soldevila:** Methodology, Data curation. **J. Rivera:** Methodology, Data curation. **G. Lastras:** Methodology, Data curation. **J. Roqué:** Methodology, Data curation.

#### Declaration of competing interest

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

#### Acknowledgements

This research has been carried out as part of NUREIEVA project (ref. CTM2016-75953-C2-1-R) funded by the Spanish Government, and a Catalan Government *Grups de Recerca Consolidats* (excellence research groups) grant to GRC *Geociències Marines* (ref. 2017 SGR 315). A.B.V. acknowledges financial support from APIF PhD fellowship, from University of Barcelona, and J.F. from Serra Húnter Programme of the Generalitat de Catalunya through a tenure-eligible lecturer contract. We would like to thank the crew of R/V *Ángeles Alvariño* and all scientific and technical staff involved in the NUREIEVA-MAR1 research cruise. We thank Montse Guart (Laboratory of Sedimentology from Department of Earth and Ocean Dynamics) and Francisco Menéndez (metal analytical services at CCITUB) for their assistance with laboratory work. We also thank Pedro Martínez Pagán from the Polytechnical University of Cartagena for providing unreleased aerial photographs.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151183>.

#### References

- Acosta, J., Fontán, A., Muñoz, A., Muñoz-Martín, A., Rivera, J., Uchupi, E., 2013. The morpho-tectonic setting of the southeast margin of Iberia and the adjacent oceanic algero-Balearic Basin. *Mar. Pet. Geol.* 45, 17–41. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.04.005>.
- Agrawal, Y.C., McCave, I.N., Riley, J.B., 1991. Laser diffraction size analysis. In: Svytski, J.P.M. (Ed.), *Principles, Methods, and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press, pp. 119–129. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511626142.012> last consulted in October the 15th.
- Alcoverro, T., Marco-Méndez, C., Minguito, M., Boada, J., Prado, P., Sanmartí, N., Muñoz-Ramos, G., Pagés, J.F., García, M., Pérez, M., Seglar, X., Romero, J., 2020. Efectes del temporal Gloria en els ecosistemes de Posidonia oceanica al llarg de la costa catalana. In: Canals, M., Miranda, J. (Eds.), *Sobre el temporal Gloria (19-23.01.20), els seus efectes sobre el país i el que se'n deriva*. Report de Resposta Ràpida (R3), Institut d'Estudis Catalans, Col·lecció "Informes": Informe de la Secció de Ciències i Tecnologia, Barcelona, pp. 93–101.
- Alorda-Kleinglass, A., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Cerdà-Domènech, M., Tovar-Sánchez, A., Diego-Feliu, M., Trezzi, G., Sánchez-Quilez, D., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., 2019. Remobilization of dissolved metals from a coastal mine tailing deposit driven by groundwater discharge and porewater exchange. *Sci. Total Environ.* 688, 1359–1372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.224>.
- Auernheimer, C., Chinchon, S., 1997. Calcareous skeletons of sea urchins as indicators of heavy metals pollution. Portman Bay, Spain. *Environ. Geol.* 29 (1–2), 78–83. <https://doi.org/10.1007/s002540050106>.
- Badawy, W.M., El-Taher, A., Frontasyeva, M.V., Madkour, H.A., Khater, A.E., 2018. Assessment of anthropogenic and geogenic impacts on marine sediments along the coastal areas of Egyptian Red Sea. *Appl. Radiat. Isot.* 140, 314–326. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.07.034>.
- Baeten, N.J., Lepland, A., Bøe, R., Amundsen, A., Chand, S., Longva, O., 2020. Distribution, deposition and impact of submarine mine tailings disposal on the fjord bottom in Frøenfjorden, western Norway. *Nor. J. Geol.* 100 (1). <https://doi.org/10.17850/njg100-1-3>.
- Banning, A., 2021. Geogenic arsenic and uranium in Germany: large-scale distribution control in sediments and groundwater. *J. Hazard. Mater.* 405, 124–186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124186>.
- Banos-González, I., Páez, P.B., 2013. *Portmán: de El Portus Magnus del Mediterráneo occidental a la Bahía Aterrada*. Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones 502 p (Editum). ISBN: 978-84-16038-02-2.



- Banos-González, I., Páez, P.B., Pérez-Cutillas, P., Selma, M.E., 2017. Análisis de las propuestas de los actores sociales en la recuperación ambiental de la Bahía de Portmán (Región de Murcia). Nuevas perspectivas para un desarrollo sostenible. Cuad. Turismo, 135–154 <https://doi.org/10.6018/turismo.40.309641>.
- Benedicto, J.M., Martínez-Gómez, C., Guerrero, J., Jornet, A., Rodríguez, C., 2008. Metal contamination in Portman Bay (Murcia, SE Spain) 15 years after the cessation of mining activities. *Cienc. Mar.* 34 (3), 389–398. <https://doi.org/10.7773/cm.v34i3.1391>.
- Berkun, M., 2005. Submarine tailings placement by a copper mine in the deep anoxic zone of the Black Sea. *Water Res.* 39 (20), 5005–5016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.005>.
- Bhattacharya, J.P., Howell, C.D., MacEachern, J.A., Walsh, J.P., 2020. Bioturbation, sedimentation rates, and preservation of flood events in deltas. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 560, 110049. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.110049>.
- Blott, S.J., Pye, K., 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surf. Process. Landf.* 26 (11), 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>.
- BOE (Boletín Oficial del Estado), 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. 45. Ministerio de la Presidencia. available at [www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596](http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596) last consulted in October the 15th, 2021.
- BOE (Boletín Oficial del Estado), 2011. Resolución de 10 de febrero de 2011, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se formula declaración de impacto ambiental del proyecto Regeneración y adecuación ambiental de la Bahía de Portmán, término municipal de La Unión, Murcia. 45 (III), 20530-20560. available at [www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-3494](http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-3494) last consulted in October the 15th, 2021.
- Bøe, R., Sandøy, R., Baeten, N.J., Lepland, A., Bellec, V.K., Chand, S., Longva, O., Klug, M., Plassen, L., Schønenberger, J., 2018. Marine mine tailings disposal at Lillebukt, Stjernsundet, North Norway: distribution, sedimentary processes and depositional impacts. *Nor. J. Geol.* 98 (3). <https://doi.org/10.17850/njg98-3-08>.
- Boës, X., Rydberg, J., Martínez-Cortizas, A., Bindler, R., Renberg, I., 2011. Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. *J. Paleolimnol.* 46, 75–87. <https://doi.org/10.1007/s10933-011-9515-z>.
- Bourrin, F., Uusüe, M., Canals, M., Sanchez-Vidal, A., Aubert, D., Menniti, C., Klar, J., 2021. Release of particles and metals into seawater following sediment resuspension of a coastal mine tailings disposal off Portmán Bay, southern Spain. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14006-1>.
- Bridge, J., Demicco, R., 2008. *Earth Surface Processes, Landforms and Sediment Deposits*. Cambridge University Press <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805516>.
- Burd, B.J., 2002. Evaluation of mine tailings effects on a benthic marine infaunal community over 29 years. *Mar. Environ. Res.* 53 (5), 481–519. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00092-2).
- Burd, B., Macdonald, R., Boyd, J., 2000. Punctuated recovery of sediments and benthic infauna: a 19-year study of tailings deposition in a British Columbia fjord. *Mar. Environ. Res.* 49 (2), 145–175. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00058-6).
- Busico, G., Cuoco, E., Kazakis, N., Colombani, N., Mastrocicco, M., Tedesco, D., Voudouris, K., 2018. Multivariate statistical analysis to characterize/discriminate between anthropogenic and geogenic trace elements occurrence in the Campania plain, southern Italy. *Environ. Pollut.* 234, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.053>.
- Canals, M., Ballesteros, E., 1997. Production of carbonate particles by phytobenthic communities on the mallorca-menorca shelf, northwestern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 44 (3–4), 611–629. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00095-1).
- Canals, M., Ballesteros, E., Amblàs, D., Jordana, E., Pinedo, S., 2020. Cartografia dels fons marins de Sitges: batimetria, sedimentologia i hàbitats bentònics. *GRC Geociències Marines, Universitat de Barcelona, i Centre d'Estudis Avançats de Blanes, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Informe, Ajuntament de Sitges 94 + annexos*.
- Cebrián, E., Ballesteros, E., Canals, M., 2000. Shallow rocky bottom benthic assemblages as calcium carbonate producers in the Alboran Sea (southwestern Mediterranean). *Oceanol. Acta* 23 (3), 311–322. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(00\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(00)00131-6).
- Cerdà-Domènech, M., Frigola, J., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., 2020. Calibrating high resolution XRF core scanner data to obtain absolute metal concentrations in highly polluted marine deposits after two case studies off Portmán Bay and Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 717, 134778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134778>.
- Comité de Asesoramiento Científico del Mar Menor, 2017. Análisis de soluciones para el objetivo del vertido cero al Mar Menor proveniente del Campo de Cartagena. *Apéndice 18: Consejería de Agua, Agricultura y Medio Ambiente, Región de Murcia, pp. 294–315*.
- Conesa, H.M., Schulin, R., Nowack, B., 2008. Mining landscape: a cultural tourist opportunity or an environmental problem?: the study case of the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Ecol. Econ.* 64 (4), 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2007.06.023>.
- Cook, R., Monyake, K.C., Hayat, M.B., Kumar, A., Alagha, L., 2020. Prediction of flotation efficiency of metal sulfides using an original hybrid machine learning model. *Eng. Rep.* 2 (6), 12167. <https://doi.org/10.1002/eng.2.12167>.
- Debret, M., Sebag, D., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Mourier, B., Susperrigui, A.-S., Arnaud, F., Bentaieb, I., Chapron, E., Lallier-Vergès, E., Winiarski, T., 2011. Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics: the new “Q7/4 diagram”. *Earth Sci. Rev.* 109 (1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.07.002>.
- Delshah, H., Farshchi, P., Keshavarzi, B., 2017. Geochemical distribution, fractionation and contamination assessment of heavy metals in marine sediments of the Asaluyeh port, Persian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* 115 (1–2), 401–411. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.033>.
- Dold, B., 2014. Submarine tailings disposal (STD) — a review. *Minerals* 4 (3), 642–666. <https://doi.org/10.3390/min4030642>.
- Dou, Y., Li, J., Zhao, J., Hu, B., Yang, S., 2013. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 67 (1–2), 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.022>.
- Duodu, G.O., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2017. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 117 (1–2), 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>.
- Durán, R., Guillén, J., Rivera, J., Lobo, F.J., Muñoz, A., Fernández-Salas, L.M., Acosta, J., 2018. Formation, evolution and present-day activity of offshore sand ridges on a narrow, tideless continental shelf with limited sediment supply. *Mar. Geol.* 397, 93–107. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2017.11.001>.
- Elberling, B., Knudsen, K.L., Kristensen, P.H., Asmund, G., 2003. Applying foraminiferal stratigraphy as a biomarker for heavy metal contamination and mining impact in a fiord in West Greenland. *Mar. Environ. Res.* 55 (3), 235–256. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00219-2](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00219-2).
- Ellis, D., Poling, G., Pelletier, C., 1994. Case studies of submarine tailings disposal: volume II — worldwide case histories and screening criteria. U.S. Bureau Mines Open File Rep. 37 (94) 136 p.
- Ellis, D.V., Pedersen, T.F., Poling, G.W., Pelletier, C., Horne, I., 1995. Review of 23 years of STD: island copper mine. Canada. *Marine Georesources and Geotechnology* 13 (1–2), 59–99. <https://doi.org/10.1080/10641199509388279>.
- Fernández-Salas, L.M., Durán, R., Mendes, I., Galparsoro, I., Lobo, F.J., Bárcenas, P., Rosa, F., Ribó, M., García-Gil, S., Carrara, G., Roque, C., Canals, M., 2015. Shelves of the Iberian Peninsula and the Balearic Islands (I): morphology and sediment types. *Bol. Geol. Min.* 126 (2–3), 327–376.
- Frigola, J., Canals, M., Mata, P., 2015. Techniques for the non-destructive and continuous analysis of sediment cores. Application in the iberian continental margin. *Bol. Geol. Min.* 126 (2–3), 609–634.
- Gambi, C., Dell'Anno, A., Corinaldesi, C., Martire, M.L., Musco, L., Da Ros, Z., Armiento, G., Danovaro, R., 2020. Impact of historical contamination on meiofaunal assemblages: the case study of the bagnoli-Coroglio Bay (southern Tyrrhenian Sea). *Mar. Environ. Res.* 156, 104907. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.104907>.
- García-García, C., 2004. Impacto y riesgo medioambiental en los residuos minerometalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión. PhD Thesis Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Spain 388 p. + ann.
- 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. *J. Geochem. Explor.* 113, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2011.07.001>.
- García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., Agudo, I., Recio, C., 2014a. Isotope geochemistry of waters affected by mining activities in sierra minera and Portman Bay (SE, Spain). *Appl. Geochem.* 51, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.002>.
- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Molina-Ruiz, J., Martínez-Sánchez, M.J., 2014b. Mobility indices for the assessment of metal contamination in soils affected by old mining activities. *J. Geochem. Explor.* 147, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2014.06.012>.
- Gollner, S., Kaiser, S., Menzel, L., Jones, D.O., Brown, A., Mestre, N.C., van Oevelen, D., Menot, L., Colaço, A., Canals, M., Cuvelier, D., Durden, J.M., Gebrik, A., Egho, G.A., Haeckel, M., Marcon, Y., Mevenkamp, L., Morato, T., Pham, C.K., Pursler, A., Sánchez-Vidal, A., Vanreusel, A., Vink, A., Arbizu, P.M., 2017. Resilience of benthic deep-sea fauna to mining activities. *Mar. Environ. Res.* 129, 76–101. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.04.010>.
- Gómez-García, C., Martín-Hernández, F., García, J.A.L., Martínez-Pagan, P., Manteca, J.L., Carmona, C., 2015. Rock magnetic characterization of the mine tailings in Portman Bay (Murcia, Spain) and its contribution to the understanding of the bay infilling process. *J. Appl. Geophys.* 120, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2015.06.008>.
- Gunn, D., Best, A., 1998. A new automated nondestructive system for high resolution multi-sensor core logging of open sediment cores. *Geo-Mar. Lett.* 18, 70–77. <https://doi.org/10.1007/s003670050054>.
- Hay, A.E., 1981. *Submarine Channel Formation and Acoustic Remote Sensing of Suspended Sediments and Turbidity Currents in Rupert Inlet, BC*. Doctoral dissertation University of British Columbia, Canada 326 p.
- Hayashi, K.I., Fujisawa, H., Holland, H.D., Ohmoto, H., 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (19), 4115–4137. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00214-7).
- IMO (International Maritime Organization), 1972. The London Convention. Convention on the prevention of marine pollution by dumping wastes and other matter. available at [www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/London-Convention-Protocol.aspx](http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/London-Convention-Protocol.aspx) last consulted in October the 15th, 2021.
- Jones, S.G., Ellis, D.V., 1995. Deep water STD at the misima gold and silver mine, Papua, New Guinea. *Mar. Georesour. Geotechnol.* 13, 183–200. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(96\)82026-2](https://doi.org/10.1016/0148-9062(96)82026-2).
- Kabir, S.Z., Rabbi, F., Chowdhury, M.B., Akbar, D., 2015. A review of mine closure planning and practice in Canada and Australia. *World Rev. Bus. Res.* 5 (3), 140–159.
- Kawatra, S.K., 2011. Fundamental principles of froth flotation. In: Darling, P. (Ed.), *SME Mining Engineering Handbook*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Englewood (CO), USA, pp. 1517–1532.
- Kline, E.R., Stekol, M.S., 2001. Colonization of mine tailings by marine invertebrates. *Mar. Environ. Res.* 51 (4), 301–325. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00105-7).
- Koinig, K.A., Shotyky, W., Lotter, A.F., Ohlendorf, C., Sturm, M., 2003. 9000 years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake - the role of climate, vegetation, and land-use history. *J. Paleolimnol.* 30, 307–320. <https://doi.org/10.1023/A:1026080712312>.

- Koski, R.A., 2012. Metal dispersion resulting from mining activities in coastal environments: a pathways approach. *Oceanography* 25 (2), 170–183. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.53>.
- Kuehl, S.A., Demaster, D.J., Nittrouer, C.A., 1986. Nature of sediment accumulation on the Amazon continental shelf. *Cont. Shelf Res.* 6, 209–225. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(86\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0278-4343(86)90061-0).
- Kuehl, S.A., Nittrouer, C.A., Allison, M.A., Faria, L.E.C., Dukat, D.A., Jaeger, J.M., Pacioni, T.D., Figueiredo, A.G., Underkoffler, E.C., 1996. Sediment deposition, accumulation, and seabed dynamics in an energetic fine-grained coastal environment. *Cont. Shelf Res.* 16, 787–815. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(95\)00047-x](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00047-x).
- Last, W.M., Smol, J.P., 2002. An introduction to basin analysis, coring, and chronological techniques used in Paleolimnology. In: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Developments in Paleoenvironmental Research*. vol 1. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/0-306-47669-X\\_1](https://doi.org/10.1007/0-306-47669-X_1).
- Llull, R.M., Garí, M., Canals, M., Rey-Maqueira, T., Grimalt, J.O., 2017. Mercury concentrations in lean fish from the Western Mediterranean Sea: dietary exposure and risk assessment in the population of the Balearic Islands. *Environ. Res.* 158, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.05.033>.
- Maldonado, A., Zamarreño, I., 1983. Modelos sedimentarios en las plataformas continentales del Mediterráneo español: factores de control, facies y procesos que rigen su desarrollo. Estudio oceanográfico de la Plataforma Continental. Proyecto de Investigación Cooperatiava Hispano-Norteamericana, Madrid, pp. 24–83.
- Manteca, J.L., Ovejero, G., 1992. Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión. *Recursos Minerales de España*. CSIC, Madrid, pp. 1085–1102.
- Manteca, J.L., López García, J.A., Oyarzun, R., Carmona, C., 2014. The beach placer iron deposit of Portman Bay, Murcia, SE Spain: the result of 33 years of tailings disposal (1957–1990) to the Mediterranean seaside. *Mineral. Deposita* 49, 777–783. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0511-x>.
- Marbà, N., Díaz-Almela, E., Duarte, C.M., 2014. Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) loss between 1842 and 2009. *Biol. Conserv.* 176, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.bioccon.2014.05.024>.
- Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Benedicto, J., Valdés, J., Campillo, J.A., León, V.M., Vethaak, A.D., 2012. Health status of red mullets from polluted areas of the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Mar. Environ. Res.* 77, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.02.002>.
- 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). *J. Geochem. Explor.* 96 (2–3), 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 (3–4), 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.11.001>.
- Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez, S., de Baño, J.M.V., Gonzalez, E., Perez, V., Martínez, L.B., Hernandez, C., 2013. Las arenas de la Bahía de Portman: ¿residuo o mena de hierro? *Macla Rev. Soc. Esp. Mineral.* 17, 69–70.
- Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L.B., Pérez-Hernández, 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. *Rev. Salud Ambient.* 15 (2), 103–112.
- Mateos, J.C.R., 2001. The case of the aznalcollar mine and its impacts on coastal activities in southern Spain. *Ocean Coast. Manag.* 44 (1–2), 105–118. [https://doi.org/10.1016/S0964-5691\(00\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S0964-5691(00)00081-8).
- Mestre, N.C., Rocha, T.L., Canals, M., Cardoso, C., Danovaro, R., Dell'Anno, A., Gambi, C., Regoli, F., Sánchez-Vidal, A., Bebianno, M.J., 2017. Environmental hazard assessment of a marine mine tailings deposit site and potential implications for deep-sea mining. *Environ. Pollut.* 228, 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.027>.
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. In: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry*. vol 5. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b107143>.
- MINEMET, 1974. Peñarroya-España minerales Pb-Zn de la mine de Roberto (Carthage). Tentatives d'amélioration des résultats de la flotation. Centre d'études et d'analyses des minerais et métaux, Internal Report.
- Monjezi, M., Shahriar, K., Dehghani, H., Namin, F.S., 2009. Environmental impact assessment of open pit mining in Iran. *Environ. Geol.* 58 (1), 205–216. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1509-4>.
- Morello, E.B., Haywood, M.D., Brewer, D.T., Apte, S.C., Asmund, G., Kwong, Y.J., Dennis, D., 2016. The ecological impacts of submarine tailings placement. *Oceanogr. Mar. Biol.* 54, 315–366. <https://doi.org/10.1201/9781315368597-7>.
- Morrison-Saunders, A., McHenry, M.P., Rita Sequeira, A., Gorey, P., Mtegha, H., Doepel, D., 2016. Integrating mine closure planning with environmental impact assessment: challenges and opportunities drawn from african and australian practice. *Impact Assess. Proj. Apprais.* 34 (2), 117–128. <https://doi.org/10.1080/14615517.2016.1176407>.
- Natali, C., Bianchini, G., 2018. Natural vs anthropogenic components in sediments from the Po River delta coastal lagoons (NE Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 2981–2991. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0986-y>.
- Noble, B.F., Bronson, J.E., 2005. Integrating human health into environmental impact assessment: case studies of Canada's northern mining resource sector. *Arctic* 58 (4), 395–405. <https://doi.org/10.14430/arctic453>.
- Odhiambo, B.K., Macdonald, R.W., O'Brien, M.C., Harper, J.R., Yunker, M.B., 1996. Transport and fate of mine tailings in a coastal fjord of British Columbia as inferred from the sediment record. *Sci. Total Environ.* 191 (1–2), 77–94. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)02520-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)02520-3).
- Oen, I.S., Fernández, J.C., Manteca, J.L., 1975. The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.* 70 (7), 1259–1278. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.7.1259>.
- OJEC (Official Journal of the European Communities), 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. L330, 32–54. Doctoral dissertation <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A31998L0083> 326 p.
- OJEU (Official Journal of the European Union), 2009. Decision of 30 April 2009 completing the technical requirements for waste characterization laid down by Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council on the management of waste from extractive industries. L110, 48–51. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32009D0360> 110 p.
- Oyarzun, R., Higuera, P., Lillo, J., 2011. Minería ambiental: una introducción a los impactos y su remediación. Ediciones GEMM - Aula2punto.net. <https://doi.org/10.13140/2.1.4341.5686> 337 p.
- Oyarzun, R., Manteca Martínez, J.L., López García, J.A., Carmona, C., 2013. An account of the events that led to full bay infilling with sulfide tailings at portman (Spain), and the search for “black swans” in a potential land reclamation scenario. *Sci. Total Environ.* 454 (455), 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.030>.
- Pauc, H., Thibault, M., 1976. L'hydrodynamique et la dynamique des matériaux en suspension en baie de Portman (Province de Murcie, Espagne). *Bull. BRGM IV* (3), 211–221 (12th series).
- Peña, J.A., Manteca, J.L., Martínez-Pagán, P., Teixidó, T., 2013. Magnetic gradient map of the mine tailings in Portman Bay (Murcia, Spain) and its contribution to the understanding of the bay infilling process. *J. Appl. Geophys.* 95, 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2013.05.011>.
- Ramírez-Llodra, E., Trannum, H.C., Evensen, A., Levin, L.A., Andersson, M., Finne, T.E., Hilario, A., Flem, B., Christensen, G., Schaanning, M., Vanreusel, A., 2015. Submarine and deep-sea mine tailing placements: a review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally. *Mar. Pollut. Bull.* 97 (1–2), 13–35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.062>.
- Richter, T.O., Van der Gaast, S., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., de Stijter, H.C., de Haas, H., van Weering, T.C., 2006. The avatech XRF Core scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 267 (1), 39–50. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03>.
- Robles-Arenas, V.M., 2007. Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico. Universidad Politécnica de Cataluña. available at <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/93557> last consulted in October the 15th, 2021.
- Robles-Arenas, V.M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J.L., Candel, L., 2006. Sulphide-mining impacts in the physical environment: sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environ. Geol.* 51, 47–64. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0303-4>.
- Roche, C., Thygesen, K., Baker, E., 2017. Mine tailings storage: safety is no accident. A UNEP Rapid Response Assessment. Nairobi and Arendal: United Nations Environment Programme and GRID-Arendal. 31 (05), 70 p.
- Ross, P.S., Bourke, A., 2017. High-resolution gamma ray attenuation density measurements on mining exploration drill cores, including cut cores. *J. Appl. Geophys.* 136, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2016.11.012>.
- Rothwell, R.G., Rack, F.R., 2006. New techniques in sediment core analysis: an introduction. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 267 (1), 1–29. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.01>.
- Ruiz, J.M., Romero, J., 2001. Effects of in situ experimental shading on the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 215, 107–120. <https://doi.org/10.3354/meps215107>.
- Ruiz, J.M., Guillén, J.E., Ramos Segura, A., Otero, M., 2015. Atlas de las praderas marinas de España. IEO/IEL/UCIN, Murcia-Alicante-Málaga, p. 681.
- Sabaté, A.A., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Torró, L., Manteca, J.L., Arnold, M., 2015. Ore deposits in La Unión-Portmán District: mineralogical and geochemical characterization. *Proceedings of the 13th SGA Biennial Meeting-Nancy, France*, pp. 355–358.
- Sanchez-Vidal, A., Canals, M., de Haan, W.P., Romero, J., Veny, M., 2021. Seagrasses provide a novel ecosystem service by trapping marine plastics. *Sci. Rep.* 11, 254. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79370-3>.
- Sims, D.B., Francis, A., 2010. Anthropogenic influences on geogenic trace elements and contamination in wash sediments from historical mining activities in the carnation wash system, Nelson, Nevada (USA). *Int. J. Soil Sed. Water* 3 (1), 2.
- Sindern, S., Tremöhlen, M., Dsikowitzky, L., Gronen, L., Schwarzbauer, J., Siregar, T.H., Ariyani, F., Irianto, H.E., 2016. Heavy metals in river and coast sediments of the Jakarta Bay region (Indonesia) – geogenic versus anthropogenic sources. *Mar. Pollut. Bull.* 110 (2), 624–633. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.003>.
- SMMPE, S.A. (Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya-España, S.A.), 1970. Las explotaciones de plomo y cinc en la Sierra de Cartagena (folleto divulgativo) 82 p.
- SMMPE, S.A. (Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya-España, S.A.), 1980. Lavadero Roberto. Monografía 1980 (documento interno) 85 p.
- SMMPE, S.A. (Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya-España, S.A.), 1984. Libro del Centenario. 1881-1981. Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya-España SA, Cartagena.
- SMMPE, S.A. (Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya-España, S.A.), 1985. Centro minero de la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya-España, S.A. en Cartagena-La Unión (folleto divulgativo) 23 p.
- Sternal, B., Junntila, J., Skirbekk, K., Forwick, M., Carroll, J., Pedersen, K.B., 2017. The impact of submarine copper mine tailing disposal from the 1970s on repparfjorden, northern Norway. *Mar. Pollut. Bull.* 120 (1–2), 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.054>.
- Telesca, L., Belluscio, A., Criscoli, A., Ardizzone, G., Apostolaki, E.T., Fraschetti, S., Cristina, M., Knittweis, L., Martin, C.S., Pergent, G., Alagna, A., Badalamenti, F., Garofalo, G.,

- Gerakaris, V., Pace, M.L., Pergent-Martini, C., Salomidi, M., 2015. Seagrass meadows (*Posidonia oceanica*) distribution and trajectories of change. *Sci. Rep.* 5 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep12505>.
- Tranum, H.C., Næss, R., Gundersen, H., 2020. Macrofaunal colonization of mine tailings impacted sediments. *Sci. Total Environ.* 708, 134866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134866>.
- Tjallingii, R., Röhl, U., Kölling, M., Bickert, T., 2007. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8 (2). <https://doi.org/10.1029/2006GC001393>.
- Twardowska, I., Kyzioł, J., 2003. Sorption of metals onto natural organic matter as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode. *Environ. Int.* 28 (8), 783–791. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00106-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00106-X).
- UNEP (United Nations Environment Programme), 1995. The convention for the protection of the Mediterranean Sea against pollution and related protocols. available at <https://www.unep.org/unepmap/who-we-are/barcelona-convention-and-protocols> last consulted in October the 15th, 2021.
- Vilar, J.B., Bruno, P.M.E., Gutiérrez, J.C.F., 1991. *La minería murciana contemporánea (1930-1985)*. EDITUM 256 p.
- Vare, L.L., Baker, M.C., Howe, J.A., Levin, L.A., Neira, C., Ramirez-Llodra, E.Z., Reichelt-Brushett, A., Rowden, A.A., Shimmield, T.M., Simpson, S.L., Soto, E.H., 2018. Scientific considerations for the assessment and management of mine tailings disposal in the deep sea. *Front. Mar. Sci.* 5, 17. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00017>.
- Vogt, C., 2013. International assessment of marine and riverine disposal of mine tailings. Final Report Adopted by the International Maritime Organization, London Convention/Protocol. available at [www.CraigVogt.com](http://www.CraigVogt.com) last consulted in October the 15th, 2021.
- Walder, I., 2014. *Sub-sea Tailings Deposition Evaluation Guideline*, prEN/TR-9432. *Technical Report*. 2 110 p.
- Walsh, J.P., Nittrover, C.A., 2003. Contrasting styles of off-shelf sediment accumulation in New Guinea. *Mar. Geol.* 196 (3–4), 105–125. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00069-0).
- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth Sci. Rev.* 54 (4), 261–320. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00032-0).
- Zhou, L., Liu, J., Saito, Y., Gao, M., Diao, S., Qiu, J., Pei, S., 2016. Modern sediment characteristics and accumulation rates from the delta front to prodelta of the Yellow River (Huanghe). *Geo-Mar. Lett.* 36 (4), 247–258. <https://doi.org/10.1007/s00367-016-0442-x>.
- www.mindat.org, 2021. *The World's Largest Open Database of Minerals, Rocks, Meteorites and the Localities They Come From* last consulted in October the 15th.

