Sociedad Española de Mineralogía



ISSN: 2659-9864





SEM 2021 Il Jornada de la Sociedad Española de Mineralgía "Agrupación estudiantil SEM-CAT " Barcelona. 22 al 24 de marzo



Cristal de witherita (BaCO3) formado tras la interacción de un cristal de calcita con una solución acuosa rica en Ba. La morfología palmeada del cristal se explica por el desarrollo de split growth como consecuencia de la incorporación de Ca en la estructura de la witherita. Fotografía: Pablo Forjanes

Sociedad Española de Mineralogía

Revista de la Sociedad Española de Mineralogía



I. Sumario

- IV. Presentación y Comité Editorial
- V. Macla Comité Organizador
- VI. Comite Científico

CONFERENCIAS INVITADAS

1. El potencial de la lámina delgada para el estudio de vidriados cerámicos /Roberta di Febo

Roberta di Febo currently works at Universitat Autònoma de Barcelona and is focused on developing a new experimental protocol applyed to the identification of vitreous ceramics in thin section.

4. Mining waste: a potential ceramic resource

/Francisco Veiga

Francisco Veiga Simão currently works at Wienerberger Belgium as an Early Stage Researcher (ESR12) in the EU H2020 MSCA-ITN-ETN SULTAN project with a PhD position at the Catholic University of Leuven (KU Leuven). Francisco does research on the sustainable use of (cleaned) sulfidic mining waste in ceramics.

5. Mineralogía, composición y procesos formadores de filosilicatos de Ni en lateritas niquelíferas (serpentina-Ni y garnieritas): EMP, MET y espectroscopía Raman /Cristina Villanova-de-Benavent, Joaquín A. Proenza

Cristina Villanova-de-Benavent currently works at Universitat de Barcelona and is focused on the mineralogy and formation processes of a wide variety of ore deposits.

COMUNICACIONES

8. Numerical modeling of enhanced biodenitrification in a laboratory flow-through experiment

/Alex Abu, Cristina Domènech, Raúl Carrey, Rosanna Margalef-Martí, Neus Otero

10. Deformation of the Upper Cretaceous carbonates from the Eaux-Chaudes massif (France): constraints from cathodoluminescence analysis /Norbert Caldera, Albert Griera, Marc Guardia, Juan Diego Martín-Martín

12. Creación y visualización de mapas prospectivos de mercurio mediante técnicas de inteligencia artificial

/Daniel Carrasco Pardo, Julio Alberto López-Gómez, Pablo Higueras, José María Esbrí, Saturnino Lorenzo

14. Análisis microtermométrico en inclusiones fluidas en filones de cuarzo alrededor de las mineralizaciones de sulfuros de la Val d'Aran /Gerard Casado, Mercè Corbella, Esteve Cardellach

16. Modelo de formación de los filones hidrotermales de Santa Cristina d'Aro. Costa Brava /Laura Castellví, Mercè Corbella, Gerard Casado



18. Evaluación del estado de conservación, caracterización de materiales y propuesta de intervención del Palacio Vázquez de Molina (Úbeda, Jaén) /Laura Crespo-López, Giuseppe Cultrone, Anna Arizzi, Eduardo Sebastián Pardo

20. Análisis de la estructura y composición interna de partículas de Au del arroyo Fresnedoso (Cáceres)

/Kelvin dos Santos Álves, Santos Barrios Sánchez, Juan Gomez Barreiro, Raúl Merinero Palomares, José Manuel Compaña Prieto

22. Análisis morfotextural y transporte de partículas de oro del arroyo Fresnedoso (Cáceres) /Kelvin dos Santos Alves, Santos Barrios Sánchez, Juan Gomez Barreiro, Raúl Merinero Palomares, José Manuel Compaña Prieto

24. Formación de Estroncianita y Witherita a través del Reemplazamiento de Cristales de Calcita

/Pablo Forjanes, Carlos Pérez-Garrido, Pedro Álvarez-Lloret, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández Díaz

26. Mineralogía de suelos y materiales en la zona costera del Cabo de San Antonio (Alicante)

/Laura García-España, María Desamparados Soriano, Vicente Pons

28. Caracterización de politipos del grupo de la caolinita mediante difracción de Rayos-X /Andrea García Vicente, Adrián Lorenzo Hernández, Juan Morales Sánchez-Migallón, Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios

30. Natural Attenuation of heavy metals via secondary hydrozincite precipitation in an abandoned Pb-Zn mine in the Arán Valley, Spain

/Max G. Giannetta, Robert Benaiges, Jordi R. Cama, Ignasi Queralt, Josep Soler

32. Chlorite chemical adjustment in the Gréixer vein: effects on thermometry /Eloy González-Esvertit, Angels Canals, Josep Maria Casas, Fernando Nieto

34. Zonaciones de magnesioferrita-magnetita en el skarn magnésico de San Manuel, Serranía de Ronda

/Igor González Pérez, Jose María González Jiménez, Fernando Gervilla, Isabel Fanlo, Fernando Tornos

36. Riesgos ambientales asociados a la gestión inadecuada de residuos mineros en una explotación minera de oro, Remance, Panamá

/Ana González-Valoys, Efrén Garcia-Órdiales, Miguel Vargas-Lombardo, Jonatha Arrocha, Tisla Monteza-Destro, Jose María Esbrí, Raimundo Jiménez-Ballesta, Francisco J. García-Navarro, Pablo Higueras

38. REE desorption from basaluminite and schwertmannite at pH between 4 and 7.5 /Joan Gutierrez-Leon, Jordi Cama, Alba Lozano, Josep M. Soler

40. Caracterización y génesis de la mineralización de Balcoll (Priorat, Catalunya) y propuesta de divulgación

/Marta Henrich Griñó, Aleix Saiz Alexandre, Mercè Corbella Cordomí

42. Caracterización geoquímica de los granates asociados a pegmatitas graníticas del campo de Oxford (Maine, EEUU), e implicaciones para su exploración /Lorena Hernández Filiberto, Encarnación Roda Robles

44. Geothermometrical modelling applied to the CO2-rich thermal waters of the Lanjarón hydrothermal system (Granada, Spain)

/Jon Jiménez Beltrán, Luis F. Auqué Sanz, María J. Gimeno Serrano, María P. Asta Andrés

46. Transformaciones minerales y texturales durante la cocción de materiales bauxíticos y su relación con propiedades físicas de interés /Elisa Laita, Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, María José Mayayo

Ш



48. Estudio mineralógico y textural de paleosuelos de la Formación Torrelapaja (Hauteriviense superior-Barremiense, Cuenca de Cameros, Zaragoza) /Elisa Laita, Blanca Bauluz, Marcos Aurell, Beatriz Bádenas, Alfonso Yuste

50. Influencia de las impurezas en el análisis cristaloquímico de esmectitas /Adrián Lorenzo, Andrea García-Vicente, Juan Morales, Emilia García-Romero, Mercedes Suárez Barrios

52. Evidencias de contaminación por mercurio en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

/Antonio Medina Ruiz, Juan Jiménez-Millán, Isabel Abad, Rosario Jiménez-Espinosa

54. Los lamprófidos de Les Guilleries: último pulso ígneo Varisco en los Catalánides /Esteban Mellado Ilabaca, Mercè Corbella

56. Caracterización mediante TEM de los materiales del sitio arqueológico de Kınık Höyük, Capadocia meridional (Turquía): conclusiones sobre su construcción y preservación /Paula Nieto Chacón, Nicolás Velilla Sánchez, Massimo Setti, Anna Arizzi, Giuseppe Cultrone

58. Interacción de cemento Portland con Drenaje Ácido de Mina (AMD) de Peña del Hierro /Paloma Pérez Hueros, Jordi Cama, Josep M. Soler

60. Ankaramitic lavas from El Hierro island: insights from petrography /Claudia Prieto-Torrell, Meritxell Aulinas Juncà, Alejandro Rodríguez-González

62. Atlas Biogeoquímico de Castilla-La Mancha. Primeros resultados comparativos en los sinclinales de Guadalmez y Almadén (Ciudad Real) /Sofía Rivera, José María Esbrí, Saturnino Lorenzo, Aroa García, Pablo Higueras

64. Mineralogy of Ni-Fe-Cu sulfides and associated noble metal nanoparticles from the mantle beneath Tallante (southeast Spain)

/Erwin Schettino, José María González-Jiménez, Claudio Marchesi, Edward Saunders, Károly Hidas, Fernando Gervilla, Carlos J. Garrido

66. Evolution of mechanical and hydraulic properties in a calcareous rock induced by CO2 injection

/Atefeh Vafaie, Jordi Cama, Josep M Soler

Este volumen recoge los 30 resúmenes de los trabajos y tres charlas invitadas que se presentan en la II Jornada de Jóvenes Investigadores de la SEM. El propósito de la Jornada es promover la comunicación científica mediante la presentación de trabajos basados en proyectos de fin de grado, fin de máster y doctorado de diferentes universidades y centros de investigación estatales, que a su vez cuentan con la colaboración de universidades de ámbito internacional. La mayoría de ellos tiene una relación directa con la mineralogía abordada desde diferentes ramas de la geología: i) crecimiento cristalino; ii) cristalografía y mineralogía de suelos y arcillas; iii) petrología, principalmente, sedimentaria e ígnea; iv) patrimonio geológico; v) recursos minerales; y vi) los problemas ambientales de suelos y aguas caracterizados en campo y/o modelos numéricos.

Las tres conferencias invitadas tratan sobre la caracterización mineral de cerámicas, la reutilización de residuos mineros como recurso cerámico, y la caracterización mineralógica de diferentes depósitos minerales. La totalidad de los trabajos refleja el propósito multidisciplinar del evento.

La Jornada se celebra telemáticamente del 22 al 24 de marzo de 2021 en horario de 16:00 a 19:30h y la asistencia es abierta para todo el público. Los autores de las comunicaciones ordinarias desarrollan sus exposiciones en 10 minutos, con 5 minutos adicionales para la discusión científica. Además, cada día se imparte una conferencia desarrollada por un/a invitado/a de 25 minutos de duración y 15 de discusión.

El evento está organizado por la agrupación estudiantil SEM-CAT desde la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), con el soporte de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM) y el Departamento de Geología de la UAB. La agrupación SEM-CAT fue creada a finales de 2018 por el colectivo de doctorandos/as y profesores/as de dicho departamento. Su principal objetivo es potenciar la formación científica geológica de sus miembros a partir de la organización y participación en actividades de divulgación y de networking entre estudiantes de diferentes universidades y centros de investigación.

La programación inicial para el evento constaba de dos días consecutivos. El primero tenía el formato clásico de conferencias invitadas, presentaciones orales cortas y sesiones de posters. Una salida de campo cerraría el congreso el segundo día, recorriendo un transecto desde la cuenca neógena del Vallès-Penedès hasta el cabalgamiento frontal sur de los Pirineos, a través de la cuenca del Ebro. La situación excepcional como consecuencia de la COVID-19 ha supuesto tener que reformular el congreso pasando a ser totalmente telemático.

Gerard Casado y Norbert Caldera Presidente y secretario de la agrupación estudiantil SEM-CAT agrupacion.semcat@gmail.com



Revista de la Sociedad de Española de Mineralogía Museo Nacional de Ciencias Naturales C/ José Gutierrez Abascal, 2 28006 Madrid CONSEJO EDITORIAL MACLA Nuria Sánchez Pastor Comité Organizador de la Reunión

MAQUETACIÓN Nuria Sánchez Pastor

DISEÑO Soma Dixital, S.L.

http://www.semineral.es

ISSN 2659-9864

Las opiniones reflejadas en esta revista son las de los autores y no reflejan necesariamente las del Comité Editorial o las de la Sociedad Española de Mineralogía.

Comité Organizador.

Presidente SEM-CAT

Gerard Casado Aijón

Secretario SEM-CAT

Norbert Caldera Grau

Supervisores científicos

Mercé Corbellá Cordomí Dídac Navarro Ciurana

Vocales

María Carrión Jiménez Xavier Coll Carrillo Marc Guardia Alen Cristina Reyes Carmona

Comité Científico.

Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

Presidenta

Blanca Bauluz Lázaro (Universidad de Zaragoza)

Vicepresidente

José Mª Fernández Barrenechea (Universidad Complutense de Madrid)

Secretaria

Nuria Sánchez Pastor (Universidad Complutense de Madrid)

Tesorero

Rubén Piña García (Universidad Complutense de Madrid)

Vicesecretario

Dídac Navarro Ciurana (Universidad autónoma de Barcelona)

Vocales

Pedro Álvarez LLoret (Universidad de Oviedo) María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga) Cristina Domènech Ortí (Universitat de Barcelona) Pedro Pablo Gil Crespo (Universidad País Vasco, UPV/EHU) José María González Jímenez (Universidad de Granada) Pilar Mata Campo (IGME, Madrid) Juan Morales Sánchez-Migallón (Universidad de Salamanca) Rafael Pérez López (Universidad de Huelva) Cinta Barba Brioso (Universidad de Sevilla) Encarnación Ruiz Agudo (Universidad de Granada) Roberta di Febo (1, 2*), Lluís Casas (3)

(1) Institut Català d'Arqueologia Clàssica (ICAC), Plaça d'en Rovellat, s/n, 43003 Tarragona, Catalonia, Spain

(2) Dept. de Ciències de l'Antiguitat i l'Edat Mitjana, Facultat de Filosofia i Lletres, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici B, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

(3) Dept. de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici C, 08193

Bellaterra, Catalonia, Spain

* corresponding author: rdifebo@icac.cat

Palabras Clave: Lámina Delgada Pulida, Petrografía, Vidriados, Polished Thin Section, Petrography, Glazes

INTRODUCCIÓN

El vidrio es un material que, desde hace miles de años, ha acompañado a los seres humanos. Su producción puede considerarse uno de los mayores logros de la humanidad que permitió el desarrollo de una gran variedad de materiales basado en él, como los vidriados opacos o transparentes para impermeabilizar o proteger la superficie de los artefactos cerámicos. A pesar de que algunos vidriados a veces son completamente amorfos, otros a menudo contienen microcristales formados durante el proceso de cocción o en la sucesiva etapa de enfriamento debido a la insolubilidad parcial o total de algunos compuestos de las materias primas de partida. Otras veces, los vidriados pueden contener relictos de los compuestos cristalinos originales o incluso cristalitos formados por procesos de alteración postdeposicional durante el entierro de la cerámica en yacimientos arqueológicos. Los microcristales resultantes de la composición química de los vidriados, así como de las condiciones de fabricación (tecnología del horno y condiciones de cocción) pueden ser característicos de una determinada receta, de un periodo de producción, etc. En otras palabras, los microcristales que se encuentran en los vidriados son valiosos indicadores de la tecnología cerámica.

Durante los últimos treinta años, los estudios microestructurales y tecnológicos sobre vidriados cerámicos se han llevado a cabo tradicionalmente mediante el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que se ha considerado una técnica poderosa para investigar las microestructuras de vidriados a causa de su capacidad de aumento. En cambio, la petrografía de lámina delgada ha jugado un papel fuertemente subordinado en este tipo de estudios, a menudo considerada como una herramienta obsoleta. Debido a los pequeños tamaños (a menudo por debajo de 15 µm) de los cristalitos que se encuentran en los vidriados, se considera – erróneamente- que la microscopía óptica (OM) tiene un potencial limitado para investigar la microestructura compleja y de micro-escala asociada a los vidriados cerámicos. En consecuencia, en la actualidad, no existe una petrografía especializada en cristales hallados en vidriados, ni prácticamente investigación en este campo ni cursos de formación específicamente dedicada a esta especialidad de interés en el ámbito arqueométrico.

La situación descrita está en vías de cambio bajo el impulso de los autores del presente artículo. Sus resultados, publicados en revistas de Mineralogía y Ciencia de Materiales, contradicen esta percepción comúnmente aceptada y muestran como la preparación de muestras en forma de lámina delgada sigue vigente y es muy provechosa para el análisis de vidriados. Además, la lámina delgada puede adaptarse a la investigación y a las nuevas herramientas del siglo XXI, como el sincrotrón o el análisis por microRaman (Di Febo et al., 2018; Di Febo et al.; 2019, Di Febo et al., 2020).

METODOLOGÍA

En el estudio de vidriados cerámicos, la metodología comúnmente empleada consiste en el preparar probetas pulidas para el estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, debido al hecho de que el vidrio es opaco a los electrones, mediante SEM solo es posible acceder a los escasos microcristales que se encuentran en la superficie de corte de la probeta. Muy a menudo, hay cristalitos (ya sean relictos o neoformados) por debajo de la superficie pulida y estos pasan totalmente inadvertidos. Otro problema, asociado al uso del SEM

es que se observan secciones de cristales que a veces no permiten identificar su morfología real. Por ejemplo, en el caso de cristales aciculares, la probabilidad de observar secciones longitudinales sobre la superficie pulida es muy baja respecto a secciones basales o sub-basales que pueden resultar engañosas.

Aprovechando que la matriz de los vidriados es transparente a la luz visible, la observación de láminas delgadas en un microscopio petrográfico permite detectar todos los cristales que se encuentran a distintas profundidades (a lo largo del espesor de 30 µm) y jugando con la posición de enfoque es posible adquirir información más fiable sobre su morfología independientemente de su orientación y posición dentro de la matriz vidriada. Otra ventaja asociada al uso de láminas delgadas es que este tipo de preparación es extremadamente versátil y puede integrarse con éxito con otras técnicas analíticas más allá del microscopio. Técnicas como la espectrometría microRaman (µRaman) o la microdifracción a través del sustrato con luz de sincrotrón (SR tts-µXRD), han sido utilizadas con éxito para estudiar vidriados preparados en forma de lámina delgada. En el caso específico de los vidriados cerámicos, se pueden incluso obtener imágenes tridimensionales de los microcristales a partir de una serie de imágenes adquiridas a distintas profundidades mediante espectroscopía confocal Raman. Las imágenes ópticas pueden combinarse con mapeos Raman que permiten cuantificar sus variaciones de composición (por ejemplo, intercrecimientos, coronas de reacción, zonaciones composicionales en un mineral que pertenezca a una solución sólida mineral, etc.) u orientación (agregados, maclas). (Fig. 1). El uso de una misma preparación en todas las etapas analíticas de la caracterización, desde la inicial observación óptica hasta las otras más sofisticadas, resulta crucial, permitiendo medir exactamente los mismos cristales en todas las etapas y por lo tanto correlacionar unívocamente los distintos datos obtenidos.



Fig 1. (a) Microfotografía obtenida mediante OM de un cristal dendrítico en un vidriado con dos mapas de señal µRaman superpuestos en dos áreas distintas. Los anillos coloreados indican dos zonas donde se realizaron medidas de SR tts-µXRD. (b) Espectros Raman correspondientes a las zonas mapeadas: vidrio amorfo (gls, amarillo), cristobalita (crs, rojo) y tridimita (trd, azul). (c) Difractogramas correspondientes a las dos zonas circulares, en los dos casos se obtiene la reflexión (101) característica de cristobalita. (Adaptado de Di Febo et al., 2020).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Vidriados con minerales de hierro.

Los vidriados que contienen microcristales de minerales de Fe permiten ilustrar de forma gráfica y clara lo expuesto previamente. La dificultad para observar las morfologías tridimensionales de los cristalitos utilizando únicamente las secciones bidimensionales observadas mediante SEM conlleva el riesgo de generar resultados engañosos e interpretaciones poco fiables sobre su contenido y los procedimientos de formación asociados. En el ejemplo de la Fig. 2, la OM demuestra claramente su mayor solvencia para detectar microcristales que no son visibles en la superficie pulida mediante SEM.

En la imagen de SEM se observa un vidriado con poco contenido cristalino, prácticamente restringido a unas extrañas secciones (en forma de circunflejo y en algunos casos de rombo hueco) de un mineral con bastante reflectancia y otro mineral apenas visible con secciones de forma acicular (véase flecha en Fig. 2a). Mediante las imágenes de OM en luz polarizada plana (PPL) se observa como aparece una gran cantidad de láminas hexagonales de hematites (Fe₂O₃) neoformada. En realidad, los cristalitos de hematites se encuentran a una profundidad de

aproximadamente 20 µm bajo la superficie. Además, se aprecia que el mineral de mayor reflectancia presenta morfologías aciculares esqueléticas. La composición/estructura de ambas fases minerales puede obtenerse midiendo sobre la lámina delgada mediante microsonda electrónica, SR tts-µXRD o µRaman, resultando ser efectivamente hematites la hexagonal y melanotequita (Pb₂Fe₂Si₂O₉) la esquelética.

En las medidas de SEM los cristales de hematites pasan fácilmente inadvertidos y en cualquier caso su morfología hexagonal no se aprecia nunca, mientras que la interpretación sobre la naturaleza esquelética de los de melanotequita tampoco era evidente. Desde un punto tecnológico, el bajo contenido medio de hierro (4.6% en peso de Fe₂O₃) medido mediante SEM-EDX sobre el vidriado difícilmente hubiera llevado a imaginar una situación de sobresaturación. Sin embargo, la presencia generalizada de estos cristales neoformados de hematites sólo puede explicarse mediante un mecanismo de sobresaturación. Durante el enfriamiento de la cerámica, la capacidad de la masa vidriada fundida para retener el Fe en solución se reduce y el exceso precipita en forma de placas finas de cristales de hematites. El elevado grado de sobresaturación y condiciones de crecimiento rápido se deduce también por la morfología esquelética de la melanotequita.



Fig 2. (a) Microfotografía obtenida mediante SEM (electrones retrodisperados) de un vidriado donde aparecen pocos cristales en la superficie pulida. (b) Exactamente la misma área mediante OM en luz polarizada plana en la que se aprecian cristales laminares hexagonales marrón/naranja de hematites i cristales aciculares esqueléticos de melanotequita. (Adaptado de Di Febo et al., 2019).

CONCLUSIÓN

En el ámbito de los estudios de las microestructuras cristalinas de los vidriados cerámicos, un avance importante para el futuro será la adopción de la microscopia óptica como primer paso. La estandarización del procedimiento petrográfico para las microestructuras vidriadas debería permitir comparaciones entre estudios llevados a cabo en distintos laboratorios. La generación y compartición de datos tiene el potencial de convertir este enfoque en un método económicamente sostenible para una identificación eficiente y rápida de los microcristales en vidriados.

REFERENCIAS

- Di Febo, R., Molera, J., Pradell, T., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C., Capelli, C. (2017): Thin-section petrography and SR-µXRD for the identification of micro-crystallites in the brown decorations of ceramic lead glazes. EJM, **29**, 861-870.
- Di Febo, R.; Casas, L.; Capelli, C.; Cabella, R.; Vallcorba, O. (2018): Catalan Imitations of the Ligurian Taches Noires Ware in Barcelona (18th–19th Century): An Example of Technical Knowledge Transfer. Minerals, **8**, 183. https://doi.org/10.3390/min8050183.
- Di Febo, R., Casas, L., Rius, J., Tagliapietra, R., Melgarejo, J.C. (2019): Breaking Preconceptions: Thin Section Petrography For Ceramic Glaze Microstructures. Minerals, 9(2), 113. https://doi.org/10.3390/min9020113.
- Di Febo, R., Casas, L., del Campo, A., Rius, J., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C., Capelli, C. (2020): Recognizing and understanding silica-polymorph microcrystals in ceramic glazes. JECS, **40** (15), 6188-6199. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.063.

Mining waste: a potential ceramic resource

Francisco Veiga Simão (1, 2, 3*), Hilde Chambart (1), Valérie Cappuyns (2, 3)

(1) Central Laboratory for Clay Roof Tiles, Wienerberger NV, 8500 Kortrijk, Belgium

(2) Research Centre for Economics and Corporate Sustainability, KU Leuven, 1000 Brussels, Belgium.

(3) Division of Geology, Department of Earth and Environmental Sciences, KU Leuven, 3001 Leuven, Belgium

*corresponding autor: francisco.veiga@kuleuven.be | +351 916 226 885

Extractive waste from mining and quarrying operations accounted, in 2018, for over a quarter of all the EU-27 waste output. This waste involves materials from extraction and processing of mineral ores, such as waste rock and tailings, respectively. When mismanaged, extractive waste can be considered as a significant environmental and health hazard. Sulphidic mining waste pose a large challenge, as it can lead to acid mine drainage. Apart from hazardous metal(loid)s, these mine waste residues contain valuable base, precious and critical metal(loid)s which can be used in different technological applications. Furthermore, the mineral fraction of these mine waste residues can contain considerable concentrations of ceramic-friendly minerals, such as quartz and phyllosilicates, which indicates that the mineral residues can possibly be used in different ceramic applications.

The goal of this study is to evaluate the potential use of sulphidic mine waste rock from an active Cu-Zn mine (Neves Corvo, Portugal) and sulphidic mine tailings from two inactive Pb-Zn (Plombières, Belgium) and Cu-Zn-Pb (Freiberg, Germany) mines, in different ceramic products (roof tiles, blocks and pavers) taking into account production parameters, product quality and environmental regulations. After a detailed physical, mineralogical, chemical and thermal characterisation of the mine waste residues, one company-specific blend has been modified on a lab scale for each of the proposed ceramic products, by partly or totally replacing primary raw materials by the mine waste residues (up to 20 wt%). The required technical, aesthetical and chemical properties, as well as environmental performance were evaluated for each ceramic product.

The Freiberg tailing and Neves Corvo waste rock material present high S (mainly present in pyrite) and metal(loid) content, which make them not suitable to partly or totally replace primary raw materials in ceramic roof tile (5 wt%), block (10 wt%) and paver (10 wt%) blends. The high sulphur content resulted in higher SOx emissions, technical and aesthetical issues. Nevertheless, the Plombières clayey-silt tailing has a low S and metal(loid) content, and shows compliance with the Flemish environmental regulations concerning the use of waste materials as or in building products. Moreover, Plombières fine tailing has no need of mechanical pre-treatment before being incorporated in the ceramic blends compared to the coarse Neves Corvo waste rock material. The technical, aesthetical, and chemical properties of the fired bodies using this fine tailing material (5 wt%, 10 wt% and 20 wt%), were comparable to the standard fired bodies for roof tiles, blocks and pavers. Considering a 2nd life scenario of demolished shaped products (non-shaped), column leaching tests were performed on the grinded ceramic blends of roof tiles, blocks, and pavers, using 20 wt% of the Plombières tailing. The cumulative release of metal(loid)s in the leachates showed that only the roof tile and block blends can be recycled as granular (non-shaped) building material.

Mineralogía, composición y procesos formadores de filosilicatos de Ni en lateritas niquelíferas (serpentina-Ni y garnieritas): EMP, MET y espectroscopía Raman

Cristina Villanova-de-Benavent (1*), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España) * corresponding author: <u>cvillanovadb@ub.edu</u>

Palabras Clave: lateritas, Ni, Co, filosilicatos, garnieritas. Key Words: laterites, Ni, Co, phyllosilicates, garnierites.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de lateritas niquelíferas contienen importantes reservas de Ni, y recientemente han superado a los sulfuros magmáticos como la principal fuente de este metal (McRae, 2018). Además, actualmente están siendo considerados como posibles fuentes no convencionales de elementos críticos como cobalto, escandio y elementos del grupo del platino (EGP) (Aiglsperger et al., 2016). Se forman mediante meteorización química de rocas ultramáficas sometidas a condiciones de temperatura y precipitación típicas de latitudes tropicales y subtropicales (p. ej., Freyssinet, 2005). Durante la meteorización, los elementos más solubles son lixiviados del protolito ultramáfico (principalmente formado por olivino, piroxeno y serpentinas), y los menos móviles son acumulados en una serie de horizontes del perfil laterítico. El horizonte saprolítico se encuentra inmediatamente por encima del protolito, y está formado mayoritariamente por serpentina rica en Ni (<1 wt.% NiO; la principal mena de Ni en los yacimientos de Mg y Ni, mayormente serpentinas, talco, sepiolita, clorita y/o esmectita de color verde, de grano fino y baja cristalinidad, a menudo en forma de mezclas a nanoescala (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluídas). Suprayacente al horizonte saprolítico, está el horizonte limonítico (laterita *sensu stricto*), que consiste en oxihidróxidos de Ni (sobre todo goethita, la principal mena de Ni en los yacimientos de tipo óxido) (p. ej., Butt & Cluzel, 2013).

Una de las principales reservas de lateritas niquelíferas de tipo silicato hidratado en la región del Caribe se encuentra en el distrito minero de Falcondo, en la República Dominicana. Con el objetivo de estudiar la variedad composicional y textural de las menas de Ni en Falcondo, y avanzar en el conocimiento de los procesos supergénicos de formación de dichas menas, los distintos tipos de garnieritas y las serpentinas niquelíferas muestreadas fueron analizadas mediante difracción de polvo de rayos X (DRX), microscopio electrónico de barrido (MER), microsonda electrónica (EMP), microscopio electrónico de transmisión (MET) y espectroscopía Raman (Villanova-de-Benavent et al., 2014; 2016; 2019).

CONTEXTO GEOLÓGICO

El distrito minero de Falcondo está formado por una serie de depósitos de lateritas niquelíferas situados en el cinturón peridotítico de Loma Caribe, de unos 95 km de largo por unos 4-5 km de ancho, de edad Mesozoica (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluidas). Las peridotitas de Loma Caribe son principalmente harzburgitas, formadas en el manto superior, bajo una litosfera oceánica en una zona de suprasubducción (Lewis et al., 2006). Dichas peridotitas fueron serpentinizadas por reacción con el agua oceánica, antes de su emplazamiento crustal actual, que empezó en el Albiense, y finalmente fueron exhumadas y expuestas a meteorización desde el Mioceno (Villanova-de-Benavent et al., 2014, y referencias incluidas).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En base a los datos de XRD de polvo, las garnieritas más abundantes en Falcondo son en realidad mezclas con proporciones variables de minerales del grupo de la serpentina y un mineral con estructura de talco con agua

adicional (denominados garnierita de "tipo talco" o kerolita-pimelita en la literatura). Esto es coherente con los espectros Raman, con bandas características de las serpentinas (~230, 345, 385, 685 cm⁻¹) y del talco (~190, 675 cm⁻¹).

Los análisis obtenidos mediante EMP definen un amplio rango de composiciones entre serpentina [(Mg,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄] y kerolita-pimelita [(Mg,Ni)₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O], y entre los componentes ricos en Mg y en Ni. Esto es debido a que se trata de mezclas a escala nanométrica, donde las partículas de serpentina y kerolita-pimelita que las componen son mucho más pequeñas que el haz de la microsonda; y fue confirmado mediante imágenes de alta resolución obtenidas con MET. Estas imágenes revelaron que la fracción de serpentina está formada por una gran variedad de especies minerales y texturas: serpentina poligonal con 30 sectores, tubos de crisotilo huecos y lamelas cortas de lizardita, con espaciados de 7 Å, siempre coexistiendo con lamelas cortas de kerolita-pimelita, con un espaciado de unos 10 Å. La presencia de crisotilo fue confirmada por una banda Raman en la región alta del espectro.

Los datos de EMP permitieron calcular la fracción de talco (proporción relativa de garnierita de "tipo talco" respecto a la serpentina), mediante la ecuación $Xtlc = 1.5 \times \frac{\sum tetra}{\sum octa} - 1$, donde \sum tetra y \sum octa son la suma de los átomos por unidad de fórmula de los cationes que ocupan las posiciones tetraédrica y octaédrica, respectivamente. Dicha fracción de talco indica que las garnieritas con mayor contenido en Ni son las que tienen mayor fracción de talco. Esto es coherente con los datos composicionales de MET (mediante espectrómetro de dispersión de energías, EDS), que indican que las partículas de kerolita-pimelita son más ricas en Ni que las serpentinas (poligonal, crisotilo y lizardita) que las acompañan. Finalmente, las imágenes de MET de alta resolución revelan que las lamelas de kerolitapimelita reemplazan las partículas de serpentina por zonas de debilidad, como por ejemplo, en los núcleos, los bordes y los contactos entre sectores de la serpentina poligonal.

Además, cabe destacar que el distrito minero de Falcondo es la localidad tipo de la falcondoita, el equivalente niquelífero de la sepiolita (Tauler et al., 2009).

CONCLUSIONES

Los resultados indican que las garnieritas, en el distrito de Falcondo, precipitaron de un fluido acuoso saturado en Ni, con un enriquecimiento progresivo en Ni y Si (porque la kerolita-pimelita es más rica en Si que los minerales del grupo de las serpentinas), coherente con Galí et al. (2012), en un ambiente oxidado y a temperatura ambiente.

REFERENCIAS

- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A. (2016): Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. Ore Geol. Rev., 73, 127-147.
- Butt, C.R.M., Cluzel, D. (2013): Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. Elements, 9, 123-128.
- Freyssinet, Ph., Butt, C.R.M., Morris, R.C. (2005): Ore-forming processes related to lateritic weathering. Econ. Geol., **100th Anniv. Vol.**, 681-722.
- Galí, S., Soler, J.M., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Cama, J., Tauler, E. (2012): Ni-enrichment and stability of Al-free garnierite solid-solutions: a thermodynamic approach. Clay. Clay Miner., **60**, 121-135.
- Lewis, J.F., Draper, G., Proenza, J.A., Espaillat, J., Jiménez, J. (2006): Ophiolite-related ultramafic rocks (serpentinites) in the Caribbean Region: a review of their occurrence, composition, origin, emplacement and Nilaterite soils formation. Geol. Acta, **4**, 237–263.
- McRae, M. (2018): Nickel. USGS mineral commodity summaries, 112-113.
- Tauler, E., Lewis, J.F., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Domènech, C., Gallardo, T., Longo, F., Galí, S. (2017): Discovery of Ni-smectite-rich saprolite at Loma Ortega, Falcondo mining district (Dominican Republic): geochemistry and mineralogy of an unusual case of "hybrid hydrous Mg silicate – clay silicate" type Ni-laterite. Miner. Deposita, 52, 1011-1030.
- Villanova-de-Benavent, C., Nieto, F., Viti, C., Proenza, J.A., Galí, S., Roqué-Rosell, J. (2016): Ni-Phyllosilicates (Garnierites) from tgghe Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic): mineralogy, Nanotextures and formation mechanisms by HRTEM and AEM. Am. Miner., **101**, 1460-1473.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J.F., Longo, F. (2014): Garnierites and Garnierites: textures, mineralogy and geochemistry of Garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Ore Geol. Rev., 58, 91-109.

Villanova-de-Benavent, C., Jawhari, T., Roqué-Rosell, J., Galí, S., Proenza, J.A., (2019): Ni-bearing phyllosilicates ("garnierites"): New insights from thermal analysis, µRaman and IR spectroscopy. Appl. Clay Sci., **175**, 47-66.

7

Numerical modeling of enhanced biodenitrification in a laboratory flow-through experiment

Alex Abu (1,2*), Cristina Domènech (1,2) Raúl Carrey (2,3), Rosanna Margalef-Martí (4), Neus Otero (1,2)

(1) Grup MAiMA, SGR Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia, Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de La Terra, Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona, Catalonia, Spain
(2) Institut de Recerca de l'Aigua (IdRA), Universitat de Barcelona (UB), 08001, Barcelona, Catalonia, Spain
(3) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona (UB), C/Lluís Solé i Sabarís 1-3, 08028 Barcelona (Spain)
(4) Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les matériaux (IPREM), Pau, France
*corresponding author: <u>alexabu@ub.edu</u>

Keywords: Denitrification, Biostimulation, Isotopic fractionation, Biogeochemical model

INTRODUCTION

High concentration of nitrate (NO₃⁻) in water resources has become a widespread and important environmental contaminant, being anthropogenic nitrogen input the principal source of NO₃⁻ pollution (Arauzo, 2017). Under anaerobic conditions, microbial reduction of NO₃⁻ to N_{2(g)} to oxidize dissolved organic carbon (DOC) is the principal NO₃⁻ attenuation process in groundwater aquifers (Matchett et al., 2019). Enhanced biodenitrification approach, has been adopted to create optimized conditions by providing an external electron donor source in aquifers to overcome the natural limitation of DOC. Denitrification phenomena usually result in kinetic isotope fractionation (ε) on the N and O isotopes (Chen and MacQuarrie, 2005) providing an effective tool to quantify the evolution of denitrification processes. In this context, Margalef-Martí et al., (2019) studied the ability of whey to enhance biodenitrification in NO₃⁻ polluted aquifers through a laboratory flow-through experiment (Figure 1A). In this abstract, we present the numerical modeling of part of the experimental data of Margalef-Martí et al. (2019). The understanding of the different processes occurring in the system and the ability of reproducing them numerically is the first step to upscale the treatments to field scale (Rodríguez-Escales et al., 2014).

METHODOLOGY

The GibbsStudio software (Nardi and de Vries, 2017) based on PHREEQC code (Parkhurst and Appelo, 2013) and the iso.dat thermodynamic database from PHREEQC were used for reactive transport calculations. The main processes considered in the model are nitrate respiration (NO₃⁺+2H⁺+ 2e⁻→NO₂⁻+H₂O, Reaction 1), nitrite respiration (NO₂⁻+4H⁺+ 3e⁻→1/₂N₂+2H₂O, Reaction 2), DOC (as CH₂O) oxidation (CH₂O+2H₂O→HCO₃+5H⁺+ 4e⁻, Reaction 3), ¹⁵N-NO₃⁻ disappearance ([¹⁵N-NO₃]→[¹⁵N-NO₂⁻], Reaction 4) and ¹⁵N-NO₂⁻ disappearance ([¹⁵N-NO₂]→[¹⁵N-NO₂], Reaction 5) which are considered to be kinetically controlled.

RESULTS AND DISCUSSION

Conservative Br⁻ tracer test performed before the biostimulation experiment was used to calibrate the system hydraulic properties and performance in the modeling (Figure 1B). In the system anaerobic conditions, the oxidation of the DOC by an electron acceptor source provides the microbial community with energy for growth and cell synthesis. Reactions 1 and 2 were modelled according to a dual Monod kinetic expression (eq.1) depending on the concentrations (in mol/dm³) of the electron acceptor (NO₃⁻ or NO₂⁻), of the electron donor CH₂O and of the biomass community responsible for each reaction ([X]), whose growth and decay was also considered (eq.2). The δ^{15} N of NO₃⁻ and NO₂⁻ was modelled according to eq. 3, linked to NO₃⁻ or NO₂⁻ evolution.



Figure 1. (A) Scheme of the experimental setup. 1) inflow reservoir, 2) peristaltic pump, 3) isothermal chamber 4) Eh probe, 5) pH probe, 6) multiparametric analyzer, 7) outflow water, 8) sampling points along column 9) injection points. (B) Conservative Br tracer test results. C) NO_3^- and NO_2^- concentration and N isotope fractionation. Dots = experimental data measurements, line = fitted model.

$R_{EA} = -q_{max} [X] \left(\frac{[EA]}{[EA] + k_{EA}}\right) \left(\frac{[CH_2O]}{[CH_2O] + k_{CH_2O}}\right)$	(1)
$R_X = -Y_h R_{EA} - b[X]$	(2)
$R_{15N} = R_{EA} \frac{[15N]}{[14N]} (\epsilon + 1)$	(3)

As shown in Figure 1C, experimental values have been reproduced by considering a q_{max} value of $1\cdot10^{-7}$ mol/g cell/s, k_{EA} of $5\cdot10^{-4}$ mol/L and k_{CH2O} of $2.2\cdot10^{-5}$ mol/L for NO₃⁻ reduction and q_{max} value of $1\cdot10^{-7}$ mol/g cell/s, k_{EA} of $6\cdot10^{-4}$ mol/L, k_{CH2O} of $3\cdot10^{-5}$ mol/L for NO₂⁻ reduction. b value of $1\cdot10^{-7}$ /s and Y_h , of 60 g cell/mol were considered for both NO₃⁻ and NO₂⁻ reduction. ε values of -9 ‰ and -4 ‰ were considered for nitrate and nitrite reduction respectively. NO₃⁻ continuously decreased achieving complete reduction, NO₂⁻ increased to a peak and decreased afterwards. ¹⁵N isotopes progressively increased as nitrate and nitrite concentration decreased.

CONCLUSIONS

In the experimental conditions used, the concentration and isotope evolution of the column flow-through experiment of Margalef-Martí et al. (2019) have been reproduced by the conceptual and numerical model presented in this study. Although a preliminary set of constants have been fitted, they must be tested with additional experimental data sets. However, this model opens the opportunity to upscale the treatment at bigger scales.

REFERENCES

- Arauzo, M. (2017): Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: A simple and effective procedure for delimiting Nitrate Vulnerable Zones. Sci. Total Environ. 575, 799–812.
- Chen, D.J. & MacQuarrie, K.T. (2005): Correlation of δ^{15} N and δ^{18} O in NO₃⁻ during denitrification in groundwater. J. Environ. Eng. Sci. 4, 221–226.
- Margalef-Martí, R., Carrey, R., Soler, A. & Otero, N. (2019): Evaluating the potential use of a dairy industry residue to induce denitrification in polluted water bodies: A flow-through experiment. J. Environ. Manage. 245, 86–94.
- Matchett, L.S., Goulding, K.W.T., Webster, C.P. & Haycock, N.E. (2019): Denitri cation in riparian bu er zones: the role of floodplain hydrology 13, 10–11.
- Nardi, A. & de Vries, L.M. (2017): GibbsStudio, Barcelona Science Technologies SL, Barcelona, Spain. Retrieved from https://gibbsstudio.io/
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available at http://pubs.usgs.gov/tm/06 A43/.
- Rodríguez-Escales, P., Breukelen, B.M. Van, Vidal-Gavilan, G., Soler, A. & Folch, A., (2014): Integrated modeling of biogeochemical reactions and associated isotope fractionations at batch scale: A tool to monitor enhanced biodenitrification applications. Chem. Geol. 365, 20–29.

Deformation of the Upper Cretaceous carbonates from the Eaux-Chaudes massif (France): constraints from cathodoluminescence analysis

Norbert Caldera (1*), Albert Griera (1), Marc Guardia (1), Juan Diego Martín-Martín (2)

(1) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193, Barcelona (España)

(2) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Barcelona, 08028 (España) * corresponding author: <u>norbert.caldera@uab.cat</u>

Palabras Clave: Catodoluminiscencia, Dolomitización, Recristalización. Key Words: Cathodoluminescence, Dolomitization, Recrystallization.

INTRODUCTION

The Upper Cretaceous limestone of the Eaux-Chaudes massif, located on the north-western edge of the Pyrenean Axial Zone, has experienced complex deformation events during the Alpine orogeny. It was ductily deformed under low-grade metamorphic conditions, in the greenschist facies (Caldera et al., 2021). Complex dolomitization and matrix recrystallization processes are widespread developed along the massif, in both large- and small-scale. The aim of this work is to determine the paragenetic relationship between dolomitization and matrix recrystallization, and its timing with respect to ductile deformation.

METHODOLOGY

32 samples of deformed and non-deformed limestones have been analysed by optical and cathodoluminescence petrography (CL). The latter is a useful tool commonly applied to identify dolomitization and recrystallization processes, as well as diagenetic relationship in carbonates (e.g., Fairchild, 1983; Purser et al., 1994; Choquette & Hiatt, 2008). Electron micro probe analyser (EMPA) has been used to obtain the chemical composition of dolomite phases from five selected dolomitized samples.

RESULTS



Fig 1. Representative photomicrographs of the Eaux-Chaudes dolomitized limestones view under CL. A) Polymodal planar-s dolomite in bright magenta and recrystallized calcite matrix with non-luminescent cores, ductily deformed. B) Polymodal planar-p dolomite with complex zonation: cortical overgrowths on the homogeneous cores with a series of fine-scale zones. Dark yellow recrystallized calcite matrix. C) Polymodal planar-e dolomite in dull purple with yellow calcite matrix. Porosity within the matrix is partially cemented by yellow and non-luminescent calcite. D) Polymodal planar-s dolomite with red cores and dark rims. Yellow calcite void-filling. Scale bar are 100 μm long in all cases. Average of dolomite EMPA analyses: MgO (19.3%), SrO (0.0003%), FeO (0.5%), MnO (0.03%), CaO (32%), Na2O (0.001%), C (46.9%), total (99.2%).

Luminescence response of dolomite crystals of the study samples show an assorted variety of orange-red to purple colours (Fig. 1). Dolomite growth is characterized by both homogeneous (C) and heterogeneous (A, B, D) development, likewise complex overgrowths are also identified (B). Partial dolomitization process is dominant with respect to total dolomitization, which was just observed in two samples. In strongly deformed samples, dolomite is affected by incipient calcite replacements and dolomite aggregates feature small-scale folds following the foliation

trend. Dolomite as porphyroclasts is developed in the most deformed limestones and attest a non-coaxial deformation due to its asymmetry.

The CL response of calcite phases are also very variable from non-luminescent to bright yellow. Generally, calcite matrix is characterized by a homogeneous appearance. Nonetheless, overgrowths are developed in some large recrystallized calcite crystals (C) or even in the matrix, surrounding non-luminescent calcite cores (A). EMPA results (Fig.1) evidence the presence of Mn in the crystal lattice structure, which is the most important luminescence activator in carbonates (e.g. Schulman et al., 1947; Gies, 1975; Mason & Mariano, 1990 and references therein).

Polymodal planar-s, -e and -p dolomite textures have been identified according to combined Gregg & Sibley (1984) and Sibley & Gregg (1987) dolomite textural classification (Fig. 1). Porosity is filled by two phases of calcite cement, the first with yellow CL colour and the latter with non-luminescent CL response.

DISCUSSION

It is well-known that differences in CL colour and intensity represent variations of carbonate Fe and Mn concentrations, motivated by changing redox conditions during its emplacement (i.e. Choquette & Hiatt, 2008). Complex zonations growth in dolomite and calcite crystals suggest abrupt changes in the chemistry composition of the pore fluids (i.e. mixture of meteoric, basinal or marine waters) (Choquette & Hiatt, 2008 and references therein). In addition, some dolomite crystals show multiphase growth history with multiple nucleation events (Fig. 1, B). Porosity is filled by two phases of different calcite aggregates. Dedolomitization processes occur probably due to calcite matrix dynamic recrystallization, which is conditioned by ductile deformation during the Alpine orogeny. Dolomites that are not affected by recrystallization processes may have an origin posterior to ductile deformation.

CONCLUSIONS

The diagenetic evolution of the Eaux-Chaudes Upper Cretaceous limestone resulted on its partial to complete dolomitization represented by polymodal planar-s, -e and -p dolomite textures. The matrix is formed by calcite phase and the remaining porosity is partially filled with calcite cement. Cathodoluminescence analyses show different colours and intensities in dolomite and calcite crystals evidencing the change of fluid composition during its circulation and redox conditions during its crystallization. Multiphase dolomite overgrowths have been identified in samples which are strongly ductily deformed by the Alpine orogeny. This event invoked the development of matrix recrystallization and new dolomitization processes. Some dolomites have emplaced prior to deformation evidenced by its folded features according to the Alpine deformation patterns. Overgrowth is also developed in calcite matrix, affected by dynamic recrystallization and sometimes dissolving dolomite edges.

REFERENCES

- Caldera, N., Teixell, A., Griera, A., Labaume, P., Lahfid, A. (2021): Recumbent folding in the Upper Cretaceous Eaux-Chaudes massif: A Helvetic-type nappe in the Pyrenees?. Terra Nova, 00, 1-0. https://doi.org/10.111/ter.12517
- Choquette, P. W. & Hiatt, E. E. (2008): Shallow-burial dolomite cement: a major component of many ancient sucrosic dolomites. Sedimentology, 55, 423-460.
- Fairchild, I. J. (1983): Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review. Sedimentology, 30, 579-583.
- Gies, H. (1975): Activation possibilities and geochemical correlations of photoluminescing carbonates, particularly calcites. Mineral. Deposita, 10, 216-277.
- Gregg, J. M. & Sibley, D. F. (1984): Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture: Jour. Sed. Petrology, 54, 908-931.
- Mason, R. A. & Mariano, A. N. (1990): Cathodoluminescence activation in manganese-bearing and rare earthbearing synthetic calcites. Chem. Geol. 88, 191-206.
- Purser, B. H., Tucker, M. E. & Zenger, D. H. (1994a): Problems, progress and future research concerning dolomites and dolomitization. In Purser, B. H., Tucker, M. E. & Zenger, D. H., eds., Dolomites – a volume in honour of Dolomieu: Intern. Assoc. Sedimentologists, Spec. Publ. 21, 3-20.
- Schulman, J. H., Evans, L. W., Ginther, R. J. & Murata, K. J. (1947): The sensitized luminescence of manganeseactivated calcite. J. Appl. Phys. 18, 732-739.
- Sibley, D. F. & Gregg, J. M. (1987): Classification of dolomite rock textures. Journal of Sedimentary Petrology, 57, 967-975.

Daniel Carrasco Pardo (1*), Julio Alberto López-Gómez (2), Pablo Higueras (1), José María Esbrí (1), Saturnino Lorenzo (1)

(1) Instituto de Geología Aplicada. Escuela de Ingeniería Minera e Industrial de Almadén. Universidad de Castilla la Mancha, 13400, Almadén (España)

(2) Departamento de Tecnologías y Sistemas de Información. Escuela de Ingeniería Minera e Industrial de Almadén. Universidad de Castilla la Mancha, 13400, Almadén (España)

* corresponding author: <u>Daniel.Carrasco1@alu.uclm.es</u>

Palabras Clave: Mapas prospectivos, Mercurio, Sinclinal de Almadén, Aprendizaje automático. Key Words: Prospective maps, Mercury, Almadén syncline, Machine learning.

INTRODUCCIÓN

La elaboración de mapas prospectivos, también conocidos como cartografía de la prospección mineral (en inglés *Mineral Prospectivity Mapping*, MPM), para ofrecer una herramienta de apoyo al trabajo de geólogos, ingenieros de minas y otros especialistas de áreas afines, se ha realizado tradicionalmente confiando en un equipo de expertos. Así, los mapas prospectivos se construyen en base a las opiniones y evaluaciones de los expertos acerca de los procesos que podrían haber ocurrido durante la formación de los depósitos minerales en el entorno geológico de la región analizada (ver Harris et al., 2015).

En los últimos años, el uso de técnicas de inteligencia artificial, y más concretamente de técnicas de aprendizaje automático que permiten obtener patrones y aprender relaciones existentes entre variables de grandes conjuntos de datos, se han aplicado con éxito en numerosos sectores. En este trabajo se presenta una propuesta metodológica de aplicación de técnicas de aprendizaje automático para la creación y visualización de mapas prospectivos de mercurio en el sinclinal de Almadén. Se pretende que esta metodología pueda ser de aplicación a distintos elementos y distintos entornos geológicos, como por ejemplo, en la investigación de yacimientos de Antimonio en el sinclinal de Guadalmez.

METODOLOGÍA

El procedimiento para la creación y visualización de mapas prospectivos de mercurio en el sinclinal de Almadén mediante el uso de técnicas de aprendizaje automático se divide en las siguientes etapas (ver Fig.1).



Fig 1. Metodología para la creación y visualización de mapas prospectivos. RF: Random Forest. ANN: Artificial Neural Network

Recopilación de datos

El corazón de cualquier modelo de aprendizaje automático es el conjunto de datos de partida. Para ello se ha elaborado un repositorio de datos que incluye las coordenadas geográficas y las principales características geológicas de un total de 24798 puntos en el sinclinal de Almadén. Los puntos geográficos estudiados pertenecen a un total de 77 localidades mineralizadas y, para cada una, se han identificado un total de 24 características geológicas. Algunas de ellas son la tipología de la mineralización, su posición estratigráfica, etc. (Hernández et al., 1999).

Generación de modelos

A partir del pre-procesamiento del conjunto de datos es posible construir distintos modelos de aprendizaje automático, para multitud de propósitos. Estos modelos se encargarán de detectar patrones, regularidades y aprender relaciones entre las distintas variables del repositorio de datos. En este trabajo se pretende construir un modelo que, aprendiendo del conjunto de datos creado en el apartado anterior, permita determinar si para un punto concreto con una serie de características geológicas, existe la posibilidad de encontrar un yacimiento de mercurio, y de qué tipo; esto es, si se trataría de un indicio de mineralización, una mina pequeña, una mineta, una mina mediana o una mina grande. A pesar de que los modelos de aprendizaje automático no han sido ampliamente utilizados en el contexto de la prospección minera, diversos estudios muestran que el uso de modelos como las Redes Neuronales Artificiales (RNA) o las máquinas de vectores de apoyo (SVM) son modelos que permiten obtener resultados significativos (Sun et al., 2019 y Guerra et al., 2020).

Creación de mapas prospectivos

Una vez validado el modelo construido en el apartado anterior, será posible utilizar éste para elaborar un mapa prospectivo que indique la posibilidad de encontrar un yacimiento de mercurio en una zona de estudio, y de qué tipo de yacimiento se trataría. Así, a modo de *mapa de calor*, se puede ofrecer una herramienta que, unida a los mapas prospectivos generados por los expertos y al conocimiento de estos, permita ahorrar esfuerzos e incrementar las probabilidades de éxito en la exploración de un nuevo yacimiento.

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este trabajo se presenta una propuesta metodológica para la elaboración de mapas prospectivos de mercurio mediante la aplicación de técnicas de aprendizaje automático. Para ello, se ha hecho un esfuerzo notable en la generación de un repositorio de datos suficientemente completo para poder entrenar el modelo sobre un escenario real. Finalmente, se pretende trabajar con el modelo construido para la prospección de mercurio; se desea que sirva de base en la generación de un modelo para la prospección de antimonio en el sinclinal de Guadalmez (próximo al sinclinal de Almadén). En la actualidad, el antimonio es considerado un metal estratégico por la Unión Europea, lo que convierte esta área en un escenario real propicio para seguir avanzando en la aplicación de métodos de aprendizaje automático a la prospección minera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a los proyectos con referencias ANR-19-MIN2-0002-01 y MICIU/AEI/REF.: PCI2019-103779, así como a las instituciones pertenecientes al proyecto ERA-MIN2 AUREOLE.

REFERENCIAS

- Guerra Prado, E.M., de Souza Filho, C.R., Carranza, E.M., Motta, J.G. (2020). Modeling of Cu-Au prospectivity in the Carajás mineral province (Brasil) through machine learning: Dealing with imbalanced training data. Ore Geology Reviews, **124**, 1-20.
- Harris, J.R., Grunsky, E., Corrigan, D. (2015). Data- and knowledge-driven mineral prospectivity maps for Canda's North. Ore Geology Reviews, **71**, 788-803.
- Hernández, A., Jébrak, M., Higueras, P., Oyarzun, R., Morata, D., Munhá, J. (1999). The Almadén mercury mining district, Spain. Mineralium Deposita, 34: 539-548.
- Sun, T., Chen, F., Zhong, L., Liu, W., Wang, Y. (2019). GIS-based mineral prospectivity mapping using machine learning methods: A case study from Tongling ore district, eastern China. Ore Geology Reviews., **109**, 26-49.

Gerard Casado (1*), Mercè Corbella (1), Esteve Cardellach (1)

(1) Departament de Geologia, Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (España)

* Corresponding author: gerard.casado@uab.cat

Palabras Clave: SEDEX, Inclusiones fluidas, Salinidad. Key Words: SEDEX, Fluid inclusions, Salinity

INTRODUCCIÓN

El domo metamórfico de Bossòst, en la Val d'Aran, (Zona Axial Pirenaica), está constituido por materiales de edades comprendidas desde el Cámbrico hasta el Carbonífero. Un nivel de desenganche bajo ampelitas Silúricas separa dos ambientes estructurales diferentes (*Matte*, 1969), ambos afectados por las orogenias Varisca y Alpina. Esta parte de los Pirineos contiene mineralizaciones de sulfuros de Zn-Pb tipo SEDEX encajadas en rocas Cambro-ordovícicas en facies de esquistos verdes (*Cardellach*, 1977), fuertemente deformadas y que contienen venas de cuarzo formadas durante las orogenias Varisca y Alpina (*García-Sansegundo*, 1990) y que registran la circulación de distintos fluidos a través de las rocas a lo largo de los diversos períodos geológicos, relacionados con diferentes eventos deformacionales. Este trabajo se centra en el estudio de inclusiones fluidas en cuarzos asociados a la removilización y metamorfismo que afectaron a las mineralizaciones de sulfuros.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el momento de escribir este resumen se han estudiado 10 muestras de inclusiones fluidas aparentemente relacionadas a los depósitos de sulfuros. Las muestras fueron obtenidas en las mineralizaciones de Mina Victoria y de Liat. La petrografía de las inclusiones fluidas y los análisis microtermométricos se han realizado en los laboratorios del Departamento de Geología de la UAB. El estudio petrográfico permitió reconocer distintas asociaciones de inclusiones fluidas en cada muestra que fueron seleccionadas para los análisis microtermométricos.

RESULTADOS

En la zona de Bossòst (Mina Victoria) y Liat se encuentran venas de cuarzo aparentemente asociadas a la mineralización tipo SEDEX, así como venas de cuarzo que cortan estas mineralizaciones, asociadas a los fenómenos de deformación que las afectan. Estas últimas cortan las charnelas de los pliegues, a menudo junto con sulfuros removilizados (*Cagerone et al.*, 2018) (Fig.1).

Las inclusiones fluidas en los cuarzos en la mineralización estratoligada son bifásicas (L+V), y se distinguen dos tipos. El primero de ellos está constituido por inclusiones irregulares, de tamaño 15 μ m y contiene un volumen de gas del 10-15%. Presentan dos grupos de temperaturas de homogenización entre 250°C y 260°C (n=45) y entre 300°C y320°C (n=33). Ambos grupos muestran salinidades bajas, entorno al 8% en peso equivalente de NaCl. El segundo grupo de inclusiones presenta un volumen de gas del 80% con morfologías en cristal negativo y son ricas en CO₂. Las temperaturas de homogenización son más elevadas, de 390°C (n=9), una temperatura de homogenización de CO₂ líquido a vapor de 17°C, y con clatratos fundiendo alrededor de los +10°C. Este segundo grupo de inclusiones son secundarias y suelen cortar perpendicularmente a las otras asociaciones.

Las inclusiones en los cuarzos de venas emplazadas en las charnelas de los pliegues que deforman la mineralización son bifásicas y trifásicas. Las inclusiones bifásicas presentan dos grupos de temperatura de homogenización: uno alrededor de 250°C (n=19) y otro alrededor de 310°C (n=19); en ambos casos las salinidades son bajas de aproximadamente 8% en peso equivalente de NaCl. Encontramos en estas venas también asociaciones de

inclusiones con morfología negativa y vapor dominante, parecidas a las descritas en cuarzo asociado a la mineralización estratoligada. Se trata de inclusiones claramente secundarias con una elevada temperatura de homogenización (~390°C) y ricas en CO₂, con una temperatura de homogenización de CO₂ líquido a vapor alrededor de los 16°C (n=28). Las inclusiones trifásicas presentan un cristal de halita que funde alrededor de los 175°C y tienen temperatura de homogenización de 200°C (n=15). Estas inclusiones tienen una salinidad elevada de ~30% en peso equivalente de NaCl.



Fig 1. A. Mineralización estratoligada plegada siendo cortada por vena de cuarzo en los trabajos superiores de la mina de Liat. B. Inclusiones ricas en fase vapor y CO₂ de las venas de cuarzo en charnelas de pliegue (S2) C. Inclusiones trifásicas en las venas de cuarzo en las charnelas de pliegue (S2).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis microtermométricos muestran una similitud de las temperaturas de homogenización en las diversas asociaciones de inclusiones fluidas bifásicas descritas. Ello puede ser debido a que fluidos producidos durante el metamorfismo Varisco obliteraron las características originales de las inclusiones fluidas relacionadas con las mineralizaciones tipo SEDEX. Las inclusiones bifásicas con elevada concentración de vapor del 80% se encuentran tanto en los cuarzos de las mineralizaciones estratoligadas de sulfuros como en los de las venas que los cortan, apuntando a procesos de deformación con un fluido que habría afectado a ambos. Es por ello que no es posible conocer las características (temperatura, salinidad) de los fluidos asociados a estas mineralizaciones.

El hecho de encontrar inclusiones trifásicas solamente en las venas de las charnelas de los pliegues, con una temperatura de homogenización de 200°C y una salinidad del 30% en peso equivalente de NaCl sugiere que durante el metamorfismo Varisco el fluido pudo haber sufrido procesos de desmezcla. La presencia de estas inclusiones trifásicas con halita junto con otras ricas en CO₂ en un mismo cristal sugiere una desmezcla a partir de un fluido tipo H₂O-CO₂-NaCl de baja a moderada salinidad, siendo este probablemente el responsable de la removilización de los sulfuros en zonas de fractura, charnelas de pliegues y cabalgamientos.

REFERENCIAS

- Cardellach, E. (1977): Estudio microscópico de las mineralizaciones de Pb-Zn de Liat, Bagergue y Montoliu (Vall d'Aran, Lérida) Acta Geológica Hispánica 12, Pag.120-122.
- Cugerone, A., Cenki-Tok, B., Chauvet, A., Le Goff, E., Bailly, L., Alard, O., Allard, M. (2018). Structural Control on the Formation of Pb-Zn Deposits: An Example from the Pyrenean Axial Zone. Ore Geology Reviews, doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.016.
- García-Sansegundo, J. (1990). Estratigrafía y estructura de la Zona Axial Pirenaica en la transversal del Valle de Aran y de la Alta Ribagorça. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 290 p.
- Matte, Ph. (1969): Le problème du passage de la schistosité horizontale à la schistosité vertical dans le dome de Garonne (Paléozoique des Pyrénées Centrales) C. R. Acad. Sc. Paris 268, Pag.1841-1844.

Modelo de formación de los filones hidrotermales de Santa Cristina d'Aro, Costa Brava

Laura Castellví (1*), Mercè Corbella (1), Gerard Casado (1)

(1) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, 08192, Bellaterra (España) * corresponding author: <u>castellvibuqueras@gmail.com</u>

Palabras Clave: Sistema hidrotermal, Microtermometría, Modelización geoquímica. Key Words: Hydrothermal system, Microthermometry, Geochemical modelling.

INTRODUCCIÓN

En Santa Cristina d'Aro (Costa Brava) existe una zona de fracturación de dirección NO-SE con un sistema de filones de cuarzo y calcita en el extremo NO y una alteración clorítica, con movilización de REE, en el extremo SE (Rodríguez, 2018). En el presente estudio se caracteriza el sistema filoniano de la zona septentrional y se propone un modelo geoquímico de circulación de fluidos para la formación de ambas paragénesis hidrotermales.

MÉTODOS

Se realizó un estudio petrográfico (12 láminas delgadas) con Microscopia Óptica de luz transmitida y luz reflejada y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Además, también se realizó un estudio petrográfico de detalle de inclusiones fluidas en cuarzo (5 muestras) y calcita (1 muestra) y un análisis de microtermometría en la UAB. A partir de los resultados obtenidos, se probaron varios modelos geoquímicos de circulación de fluidos e interacción con las rocas encajantes mediante el software Phreeqc (Parkhurst & Appelo, 1999), la base de datos llnl (Johnson et al., 2017), las Leyes de Debye-Huckel y considerando equilibrio termodinámico.

RESULTADOS

El sistema filoniano de la zona septentrional está formado por vetas de cuarzo y cuarzo-calcita de entre 1 y 20cm de grosor y de dirección NW-SE, siguiendo el sistema de fracturación. Ambas tipologías de filones presentan dos generaciones de cuarzo. La primera se caracteriza por presentar cristales de cuarzo (Q1) subidiomórficos de tamaño >1mm y textura granular. La segunda generación de filones de cuarzo (Q2) corta la anterior y contiene cristales de aproximadamente 150 µm. Los filones de cuarzo Q2. En ambos tipos de filones se han identificado óxidos de Fe (magnetita y goethita) diseminados en la matriz o en las zonas de fractura junto a pátinas de oxidación rojizas. En dichas zonas de fractura, ambas tipologías de filones presentan textura brechificada.

Las muestras estudiadas para la petrografía de inclusiones fluidas corresponden al estadio principal de cristalización (Q1, Cc1). La mayoría de inclusiones fluidas son bifásicas (L+V) con un 5-10% de fase vapor y pueden estar aisladas, formando *clústeres* o *trails* paralelos a los bordes del cristal. Son de morfologías redondeadas, aunque algunas tienden a formar cristales negativos de tamaño entre 1 y 40µm.

Se han medido 35 inclusiones fluidas mediante microtermometría en cuarzo (Q1), de 20-25µm. Las temperaturas de homogeneización (Th) obtenidas varían entre 63 y 203°C, con dos valores modales de 90°C y 120°C, la temperatura eutéctica (Te) es de -57,8°C y la temperatura de fusión del hielo (Tmi) de -11,1°C.

DISCUSIÓN

Petrografía y microtermometría

El sistema filoniano de cuarzo y cuarzo-calcita es epigenético de origen hidrotermal. No se han encontrado evidencias de campo ni petrográficas que relacionen los filones de cuarzo y calcita del NO con la cloritización en la

costa, que están separados por una zona sin afloramientos de unos 2,4 km. La presencia de ambas paragénesis en la misma zona de fracturación hace pensar que podrían producirse a partir del mismo sistema hidrotermal.

Según los resultados obtenidos, el sistema filoniano se habría depositado a temperaturas mínimas de 90-120°C a partir de un fluido polisalino complejo (NaCl-CaCl2-MgCl2-(KCl)-H2O) de salinidad alta (22% eq. NaCl según el cálculo de Steele-MacInns et al. (2011)). Estos datos concuerdan con los de otros sistemas filonianos de los Catalánides (ej. Piqué et al., 2008).

Modelo geoquímico

Conceptualmente, la génesis del sistema filoniano se explicaría a partir del ascenso de un fluido hidrotermal a través de una zona de fracturación cortando el basamento paleozoico. Este fluido ascendente reaccionaría con las distintas litologías y evolucionaría enfriándose durante el ascenso y reacción, provocando la supersaturación respecto a los minerales observados.

Se ha simulado la interacción de una salmuera con las litologías del basamento paleozoico de la zona en una columna estratigráfica (1D), considerando su posible profundidad según la potencia de las diferentes litologías descritas en la bibliografía para la Sierra Litoral Catalana, y un gradiente geotérmico de 30°C/Km. El fluido que asciende tendría una temperatura inicial de 200°C, salinidad del 22% eq en NaCl, concentración de carbono de 0,008mols/kg, pH de 4,26 y pe de -2,46. Todos los parámetros han sido sometidos a multitud de pruebas de sensibilidad, confirmando que no alteran la esencia del resultado.

Las simulaciones indican que el fluido ascendente se enfría progresivamente, mientras que las litologías encajantes se calientan. El pH tiende a valores cercanos a 6 y el estado redox pasa a -0,4v. En las primeras fases de la simulación los índices de saturación (SI) de los minerales dependen de las distintas litologías, pero a medida que avanza el tiempo de la simulación los SI están controlados por el fluido. En un estadio intermedio, en la parte inferior de la columna simulada precipitaría cuarzo, en la parte media cuarzo y calcita y en la parte superior minerales del grupo de la clorita (dafnita y clinocloro). Según este modelo, pues, podría haber una relación entre el sistema filoniano y la cloritización, ya que podrían formarse por un mismo sistema, fluido o evento hidrotermal dando lugar a dicha zonación. Queda por determinar si este fluido puede favorecer la movilización de REE.

CONCLUSIONES

En Santa Cristina d'Aro se encuentra un sistema filoniano de cuarzo y cuarzo-calcita asociado a un sistema de fracturación de dirección NW-SE. Según los datos de microtermometría realizados en los filones de cuarzo, el sistema hidrotermal se caracteriza por un fluido de salinidad elevada (NaCl-CaCl2-MgCl2-(KCl)-H2O) y de temperaturas de deposición mínima de 90-120°C. Simulaciones de transporte reactivo 1D con Phreeqc indican que el mismo fluido hidrotermal circulando ascendentemente por el basamento paleozoico podría originar los filones de cuarzo, cuarzo-calcita y la cloritización ubicada al sur de la zona de estudio a diferentes niveles estratigráficos. Aun así, no hay datos de campo ni petrográficos que puedan sostener dicha relación.

REFERENCIAS

- Johnson, J., Anderson, G. & Parkhurst, D. (2000): Base de datos de thermo.com.v8.r6.230 realizado en Lawrence Livermore National Laboratory. Revisión: 1.11.
- Parkhust, D.L. & Appelo C.A.J. (1999). User's guide to Phreeqc (version 2) A computer program for speciation, batch-reaction, on-dimensional transport, and inverse geochemmical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259. 326 pàgs.
- Piqué, À., Canals, À., Grandia, F. & A. Banks, D. (2008): Mesozoic fluorite veïns in NE Spain recod regional base metal-rich brine circulation through basin and basement during extensional events. Chemical Geology 257, págs. 139-152.
- Rodríguez, C. (2018): Platja de Canyet. Trabajo de Fin de Grado tutorizado por Dra. Mercè Corbella Cordomí. Departamento de Geología, Universitat Autònoma de Barcelona.
- Steele-MacInns, M., Bodnar, R.J. & Naden, J. (2011). Numerical model to determinate the composition of H2O-NaCl-CaCl2 fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. Geochimica et Cosmochimica Acta 75 (1): 21-40.

Evaluación del estado de conservación, caracterización de materiales y propuesta de intervención del Palacio Vázquez de Molina (Úbeda, Jaén)

Laura Crespo-López (1*, 2), Giuseppe Cultrone (1), Anna Arizzi (1, 2), Eduardo Sebastián Pardo (1, 2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n Granada (España).

(2) Tesela, Materiales, innovación y patrimonio S.L. Spin-off Universidad de Granada, C/Gran Vía de Colón 48 5°2, 18010,

Granada (España).

* corresponding author: lcrespo.geo@gmail.com, lcrespo@teselainnova.com

Palabras Clave: Caracterización de materiales, Calcarenita, Piedra Dorada, Estado de conservación, Mineralogía. Key Words: Materials characterization, Calcarenite, Piedra Dorada, State of conservation, Mineralogy.

INTRODUCCIÓN

Se presenta el estudio del estado de conservación del Palacio Vázquez de Molina o Palacio de las Cadenas, un Bien de Interés Cultural situado en Úbeda (Jaén). Las degradaciones generales detectadas son principalmente la pérdida de cohesión de material, las arenizaciones, las eflorescencias y sub-eflorescencias salinas y las costras negras. También es relevante la pérdida de soporte y de mortero entre juntas, la presencia de grietas y desplazamiento de bloques, el ataque biológico y la suciedad adherida. Se han caracterizado los siguientes materiales: (1) la denominada *Piedra Dorada,* una calcarenita de edad Tortoniense de los alrededores de Úbeda y Baeza (Villegas, 1990) que forma parte de la propia arquitectura del palacio y es usada también como árido en los morteros y en las tapias de la zona interior del palacio, y (2) los productos de alteración caracterizados sobre todo por eflorescencias salinas.

METODOLOGÍA Y DATOS

Se analizaron 22 muestras entre materiales pétreos, tapias, morteros y sales utilizando las siguientes técnicas analíticas: (1) observación mediante videomicroscopio binocular (EVL), (2) difracción de rayos-X (DRX), (3) microscopía óptica de polarización (MOP), (4) espectroscopia de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y (5) microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) y microanálisis EDX.

RESULTADOS

La Piedra Dorada del área de Úbeda-Baeza se puede considerar como una calcarenita o, localmente, como una arenisca calcárea. Se trata de una calcarenita de aspecto masivo, coherente y compacto que no presenta bandeado ni laminación. Su color varía entre dorado, anaranjado y grisáceo. Presenta una textura grano-soportada sin variaciones granulométricas importantes, con terrígenos subangulosos de grano fino. Los bioclastos observados son de tamaño considerable en comparación al resto de componentes. Es una roca poco porosa, bastante isótropa y homogénea. Las muestras estudiadas presentan una composición química-mineralógica semejante: calcita y cuarzo como fases minerales mayoritarias, ± filosilicatos (moscovita y glauconita), feldespatos, dolomita, ± halita y yeso. La glauconita es típica de este tipo de materiales rocosos, existiendo una correlación bastante clara entre la cantidad de glauconita y el color de las muestras (Campos Suñol, 2011).

Los morteros estudiados presentan una apreciable variabilidad composicional. Se pueden distinguir: (1) morteros de cal dosificados con una cantidad apreciable de áridos silíceos. La presencia de minerales metálicos con una composición similar a la ilmenita y el rutilo, y de fosfatos, los cuales podrían indicar la presencia de actividad biológica o de componentes orgánicos. La composición litológica de los áridos de los morteros indica que su procedencia es la calcarenita autóctona; (2) morteros de cal parcialmente alterados por yeso; (3) morteros de yeso compuestos por finos cristales de yeso a los que se les ha añadido cal y árido silíceo. Al contrario que los morteros de cal, el mortero de yeso no es un material totalmente compatible con la naturaleza de la *Piedra Dorada*; (4) morteros bastardos de cal y yeso; y (5) morteros de revestimiento de cal cuyos áridos son granos de feldespatos.

Se analizó una muestra de costra negra sobre piedra por FESEM-EDX. Se pudo observar una superficie de agregados micrométricos de calcita y, en menor proporción, de cuarzo, óxidos de hierro y filosilicatos. La detección de fosfatos indica la presencia de actividad biológica o de componentes orgánicos.

Se tomaron cuatro muestras de sales, dos en la fachada norte y dos en la zona interna del Palacio, composicionalmente muy parecidas. La hexahidrita (MgSO₄·6H₂O) es la sal que se identifica con más frecuencia y en mayores cantidades en las eflorescencias estudiadas. Este sulfato magnésico soluble es una sal muy dañina que juega un papel relevante en el deterioro de la piedra (López-Arce et al., 2009). Este sulfato aparece acompañado de trazas de otras sales como la mirabilita (Na₂SO₄·10H₂O) y la thenardita (Na₂SO₄), con las que pueden intensificar el efecto dañino sobre la piedra. La procedencia de los iones de calcio, magnesio y sodio que entran a formar parte de estas sales sulfatadas podría ser el propio árido de los morteros, ya que la *Piedra Dorada* contiene calcita y dolomita, o bien el uso de cemento portland en intervenciones pretéritas del palacio.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El color dorado de los materiales pétreos estudiados, así como las variaciones en su tonalidad se atribuyen a la presencia de glauconita y óxidos de hierro en diferentes estados de oxidación. Los granos de la roca están unidos por un cemento calcítico esparítico cuyas proporciones determinan que la *Piedra Dorada* sea del tipo *franca* o *viva* de acuerdo con la denominación de la zona. Ambos tipos están presentes en el edificio. En general, se observa que la piedra *viva* se sitúa en las zonas bajas del edificio mientras que la piedra *franca* domina en las zonas superiores, aunque su distribución en el palacio, a simple vista parece más aleatoria. Esta disposición viene justificada por las diferencias en la porosidad de estos dos tipos de piedra; menor porosidad accesible, pero muy alta microporosidad en la variedad *viva* frente a notable mayor volumen de poros, de carácter macroporoso, en la *franca*.

La mayoría de los morteros estudiados son de cal, algunos de ellos con presencia de yeso de alteración, y solo localmente se utilizó el yeso como único conglomerante (fachada Sur) o de manera dominante (tapial, 2ª planta). Los áridos están constituidos mayoritariamente por fragmentos subredondeados de grano fino de la propia *Piedra Dorada*. Únicamente se salen de este patrón los morteros de revestimiento del interior que contienen áridos fisurados silíceos sin presencia de bioclastos.

Se constata la existencia de sales solubles de composición dominante sulfato-magnésicas con diferentes estados de hidratación, también de sulfatos de sodio (thenardita y mirabilita) y sulfatos de calcio (yeso de alteración). Estas sales solubles, sometidas a frecuentes fluctuaciones de humedad experimentan ciclos de expansión y contracción cristalina que causan esfuerzos tensionales en los poros y fisuras de la piedra y morteros. Este proceso se agudiza por las dilataciones y contracciones térmicas de los cristales, sobre todo de calcita, en las superficies de los materiales del palacio. Estos ciclos sucesivos son los responsables de la arenización y desplacaciones de los elementos ornamentales pétreos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido cofinanciado por el Grupo de Investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía y el Proyecto de Investigación MAT-2016-75889-R, y TESELA, Materiales, Innovación y Patrimonio S.L.

REFERENCIAS

Campos Suñol, M.J. (2011): La Piedra Dorada en Úbeda y Baeza. Caracterización y procesos de alteración. Tesis doctoral. Universidad de Jaén, 346 p.

López-Arce, P., Doehne, E., Martin, W. y Pinchin, S. (2008): Magnesium sulphate salts and historic building materials: Experimental simulation of limestone flaking by relative humidity cycling and crystallization of salts. Materiales de Construcción, **58**: 125-142.

Villegas, R., (1990): Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 400 p.

Análisis de la estructura y composición interna de partículas de Au del arroyo Fresnedoso (Cáceres).

Kelvin dos Santos Alves (1*); Santos Barrios Sánchez (1); Juan Gomez Barreiro (1); Raúl Merinero Palomares (2); José Manuel Compaña Prieto (3)

 (1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Pza. de Los Caídos s/n 37008 Salamanca, España
(2) Departamento de Petrología y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid. Avda. Complutense s/n 28040 Madrid, España

(3) Servicio de Difracción de Rayos-X, Universidad de Salamanca, Pza. de Los Caídos s/n 37008 Salamanca, España * corresponding author: Kelvinsantos.gel@gmail.com

Palabras Clave: Placer, Oro, Estructura, Química.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un análisis de la estructura y composición interna de partículas de oro del Arroyo Fresnedoso (Cáceres). Situado entre los municipios Puerto del Perales y Moreleja (Zona E de la provincia de Cáceres), el arroyo Fresnedoso se encuentra encajados en materiales miocenicos y terciarios en forma de depósitos de los tipos placeres/paleoplaceres y cuenta con una recurrente presencia de partículas de oro conocida desde la antigüedad. Sin embargo, muy pocos trabajos discuten la composición química de esas partículas de oro.

MATERIALES Y METODOS

Se prepararon probetas pulidas para su estudio en luz reflejada y microsonda electrónica. Se realiza una selección de los diferentes morfotipos (Dos Santos et al., 2020). En una primera fase se estudia la microestructura de las partículas en luz reflejada (Nikon Modelo H550S de luz reflejada). Posteriormente, las partículas fueron metalizadas con grafito, para asegurar el análisis de las inclusiones silicatadas. El análisis químico cuantitativo se realizó mediante microsonda electrónica (EMPA) modelo JEOL JXA-8900M del Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid.

RESULTADOS

Los análisis indican que las partículas están formadas por una aleación bimetálica de Au:Ag. Se han podido identificar 3 tipos de oro según su: posición textural, color y composición. Oro de tipo 1 (Au1), corresponde al núcleo de las partículas, siendo el más abundante (ca. 88% del área). Se encuentra bordeado por el oro de tipo 2 (Au 2). Presenta color homogéneo amarillo claro bajo luz reflejada mientras en modo de electrones retrodispersados (EMPA), se aprecia un color gris oscuro y no presenta inclusiones de otros minerales (Figura 1: A, B y C). Su composición química varía entre 87,68 y 94,13% de peso en Au, valores típicos de partículas de oro de origen hipogénico (Tabla 1; Hough et al., 2009). Comúnmente, las partículas de oro de depósitos de tipo placer poseen un borde de Au prácticamente puro (Knight et al., 1999). Según Stewart et al. (2017), el núcleo de esas partículas preserva su textura y composición primaria. Teniendo en cuenta esto, las partículas fueron separadas en tres grupos geoquímicos según la composición de su zona de núcleo: Gr 1, con contenido medio de Au variando entre 89,38 y 87,40% en su peso. Gr 2, más enriquecido en Au que el anterior, presentando entre 93,79 y 92,43 % de peso en Au. Gr 3, diferenciado por su textura (elevada porosidad; Figura 1 D) y heterogeneidad en los valores encontrados variando entre 98,52 y 89,2% en su peso. Oro tipo 2 (Au2), presenta color rosa claro bajo luz reflejada, mientras bajo modo de electrones retrodispersados (EMPA), el color es gris claro. Ocupa entre 0,2 y 5% de la superficie de las partículas. Aparece en forma de una fina capa irregular que envuelve y protege el Au tipo 1 mediante un contacto neto. Otras veces se presenta en forma de bandas de hasta 100 µm de longitud y 15 µm de anchura que se desarrollan desde el borde hacia al centro de las partículas, interpretadas como puntos triples de contactos intercristalinos (Hough, 2009; Barrios, 2014; Dos Santos et al., 2020). Es el tipo de oro más puro de los tres, con una media de 99,05% en peso de Au y ha sido identificado en muchos vacimientos de tipo placer, atribuyendo su origen a procesos de alteración secundarias, en este caso concreto, procesos de lixiviación de la plata. Dicho proceso tiene su origen en el hecho de que la Ag es más móvil que el Au en ambientes supergénicos y más soluble en soluciones ácidas, particularmente en presencia de cloruros (Barrios, 2014; Dos Santos et al., 2020). El ion cloruro es habitual en suelos residuales y al reaccionar con la Ag forma cloruro de plata (AgCl), lixiviando la Ag de la aleación y dejando como resultado una microporosidad en la partícula, denominada en casos extremos textura espongiforme (Craw, 1992). Oro de tipo 3 (Au 3), presenta colores similares al Au2. Aparece en forma de pequeños granos alotriomorfos y de tamaño muy pequeño (<10 µm), dentro de agregados minerales que incluyen filosilicatos y oxi-hidróxidos de hierro que rellenan huecos y grietas de las partículas. No se ha podido realizar análisis cuantitativo en el Au 3, sin embargo, este mismo tipo de oro ha sido identificado en partículas y pepitas procedente de áreas cercanas como Santibáñez el Alto (Barrios, 2014) y de las que sí se dispone de análisis químicos. En dichos casos, se identificó la casi total ausencia de la Ag en su composición, asociándose su origen a procesos de alteración secundaria, incluyendo no solo lixiviación, sino la neoformación de Au por procesos de disolución-precipitación.

Tipo de Au	Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4	Partícula 5	Parítula 6	Partícula 7
Ν	5	6	10	5	10	2	10
Tipo 1 Au% (DS)	89,21 (0,13)	87,68 (0,29)	93,03 (0,31)	93,24 (0,23)	93.76 (0,18)	93,52 (0,37)	94,13 (3,30)
Tipo 2 Au% (DS)	98,80 (0,73)	99,51 (0,29)		99,69 (0,18)	99,09 (0,67)		99,73 (0,29)





Figura 1: A, B) micrografía de la partícula 1 en que se aprecia el Au tipo 1, 2 y 3; C y D) foto en modo electrones retrodispersados y resultados de análisis en EMPA de las partículas de las partículas 1 y 7, respectivamente. Los valores indican Au%out.

CONCLUSIONES

Las partículas de Au del arroyo Fresnedoso están formadas por una aleación bimetálica de Au y Ag, que se presenta en forma de tres tipos de Au distinto en función de su composición química, posición textual y origen. El Oro de tipo 1 (Au1), ocupa el núcleo de las partículas y se interpreta como un relicto de la composición primaria de la partícula, permitiéndonos separarlas en tres grupos geoquímicos: Gr1 = 89,38 - 87,40%; Gr2 = 93,79-92,43%; Gr3 = 98,52 y 89,2%. Dichos valores indican que esas partículas son de origen hipogénico y sugieren la presencia de al menos dos áreas fuentes distintas. Los oros de tipo 2 y 3, de elevada pureza, son el resultado de procesos de alteraciones supergénicos. En el primer caso (Au2) la lixiviación de la Ag por el ion Cl, parece un mecanismo plausible. En el segundo caso (Au3), además de la lixiviación de plata hay evidencias que apuntan a fenómenos de neoformación de oro, procedente de la disolución parcial de las partículas durante la alteración.

REFERENCIAS

- Barrios, S., 2014. Estudio del oro sedimentario del SO del Macizo Hespérico Español: rasgos morfo-texturales, geoquímica y geocronología (Unpublished) PhD Thesis. University of, Salamanca, Spain, pp. 4150 pp.
- Craw, D., 1992. Growth of alluvial gold particles by chemical accretion and reprecipitation. Waimumu, New Zealand: New Zealand Journal of Geology and Geophysics 35, 157–164.
- Hough, R.M., Butt, C.R.M., Fischer-Bühner, J., 2009. The crystallography, metallography and composition of gold. Elements 5, 297–302.

dos Santos A.K., Barrios S., Gómez Barreiro J., Merinero R. y Compaña J.M 2020. "Morphological and compositional analysis of alluvial gold: The Fresnedoso gold placer (Spain). Ore Geology Reviews (2020): 103489.

- Knight, J.B., Morison, S.R., Mortensen, J.K., 1999a. The relationship between placer gold particle shape, rimming, and distance of fluvial transport as exemplified by gold from the Klondike district, Yukon Territory. Canada. Economic Geology 94 (5), 635–648.
- Stewart, J., Kerr, G., Prior, D., Halfpenny, A., Pearce, M., Hough, R., Craw, D., 2017. Low temperature recrystallisation of alluvial gold in paleoplacer deposits. Ore Geol. Rev. 88, 43–56.

Análisis morfotextural y transporte de partículas de oro del arroyo Fresnedoso (Cáceres).

Kelvin dos Santos Alves (1*); Santos Barrios Sánchez (1); Juan Gomez Barreiro (1); Raúl Merinero Palomares (2); José Manuel Compaña Prieto (3)

 (1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Pza. de Los Caídos s/n 37008 Salamanca, España
(2) Departamento de Petrología y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid. Avda. Complutense s/n 28040 Madrid, España

(3) Servicio de Difracción de Rayos-X, Universidad de Salamanca, Pza. de Los Caídos s/n 37008 Salamanca, España * corresponding author: Kelvinsantos.gel@gmail.com

Palabras Clave: Placer, Oro, Morfología, Transporte

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo consiste en un análisis morfotextural cualitativo y cuantitativo de partículas auríferas del arroyo Fresnedoso, un conocido deposito del tipo Paleoplacer que se desarrolla en la zona NE de la Cuenca Cenozoica de Moraleja (Cáceres) (de Vicente et al., 2018). El arroyo Fresnedoso es un buen ejemplo depósito de oro aluvionar en cuencas Cenozoicas de la Península Ibérica, resultado del desmonte y erosión de los relieves circundantes (Barrios et al., 2015; dos Santos et al., 2020). Tomando como base la correlación de parámetros morfológicos de partículas de oro (longitud, anchura, grosor, plegamiento, redondez y esfericidad) y la distancia de transporte sufrida por esas partículas en sistemas fluvial, (Dill et al., 2009), se busca constreñir el modelo de exploración y determinar el área fuente de la mineralización primaria.

METODOLOGÍA

Se realizó un muestreo de sedimentos del arroyo Fresnedoso mediante un canal de lavado (Sluice Box Royal Manufacturing ©). Fueron lavados aproximadamente 4,3 m³ de sedimentos compuesto por grava (30% pizarras, 10% granitoides, 20% cuarzo, 2% diabasa) en una matriz de arena (20%) y arcillas rojas y blanca (18%). En total, fueron recuperadas 310 partículas auríferas. Las partículas fueron fotografiadas con bajo una lupa binocular Leica modelo MZ6 y procesadas con uso del software ImageJ (Schneider et al., 2012), donde se obtuvieron los valores de largo (L), ancho (A), grosor (G). Dados los valores de L, A y G, se calcularon los valores de índices ya utilizados para clasificar partículas similares (Barrios et al., 2015). Corey Shape Factor (CSF, describe matemáticamente el aplanamiento de la partícula); Cailleux Flatness Index (CFI, describe la redistribución de masa de una partícula maleable, debido a golpes por transporte); Clasificación visual de las partículas en el diagrama de Barrios et al. (2015) según su esfericidad y redondez. Toda la etapa de estadística se realizado con el software R, y con base a los resultados anteriores se aplicó la función Mclust del paquete mclust de R (SCrucca, 2017), para un análisis de mezcla de poblaciones de partículas (dos Santos et al., 2020).

RESULTADOS

La superficie de las partículas presenta color amarillo latón, normalmente rugosas y con presencia de depresiones, surcos y arañazos derivados del transporte sufrido (Figura 1: a y b). La morfología de las partículas tiende a ser planar, con evidencias de martilleo (30%), roturas (10%) y plegamiento (9,0%). En ocasiones se identifican caras de cristalización primarias y moldes de cristales de cuarzo filoniano (Figura 1: c, d, e, f). El tamaño de las partículas se encuentra entre 0,11 y 3,08 mm. Los valores medios y desviación estándar (DS) encontrados para L, A y G son: 0,84 mm (0,56 mm), 0,52 mm (0,33 mm), 0,19 mm (0,12 mm), respectivamente. El valor medio y desviación estándar (DS) encontrado para el CFI es de 4,58 (3,62); esos valores indican proximidad del área fuente de las partículas (Youngson et al., 2002; Dos Santos et al., 2020). En el caso del CSF= 0,35 (0,20), indicando un dominio de formas planares entre las partículas (dos Santos et al., 2020). En los histogramas de la Figura 1g se observa una distribución bimodal hacia la derecha para las dimensiones e índices calculados. La clasificación visual según el diagrama de Barrios et al. (2015) indica el dominio de la morfología subdiscoidal (31,2%) frente la esférica (28,2%), elongada

(22,7%) y discoidal (17,9%), en cuanto a la redondez, observamos la coexistencia de los tres grados de redondeamiento, las angulares representan el 41,6%, frente a las intermedias (32%) y redondeadas (26,4%), la redondez de las partículas es un parámetro utilizado para identificar mezcla de partículas y que se incrementa rápidamente en los 3 primeros km de transporte (Youngson et al., 2002). El análisis estadístico revela la presencia de una mezcla de dos poblaciones (P1 y P2) según el tamaño (L), con rasgos morfológicos representativos. La P1, con un tamaño medio de 0,54 mm (0,28 mm), constituye el 70% de la mezcla y agrupa la mayor parte de las partículas planares, redondeadas, plegadas (83,35%), martilleadas, (80%) y fracturadas (91%). Esas características sugieren mayor madurez y distancia de transporte para esa población de partículas, frente a la población P2 con tamaño medio 1,54 mm (0,41 mm) de morfología irregular, mayormente angulares.



Figura 1. A) Se observa la textura rugosa e irregular en la superficie de una partícula de morfología esférica; B) además de superficie rugosa es posible observar depresiones rellenas de sedimentos rojizos; las partículas C) D) y E) se encuentran martilleadas por transporte; en D) se observa plegamiento, mientras que en E) además de martilleo y plegamiento, presenta fracturas; en la partícula F) se observa un molde de cuarzo perdido durante su transporte; G) bistograma de distribución de dimensiones (L, A y G) e índices de CFI y CSF de las partículas de oro.

CONCLUSIONES

El análisis de tamaños de las partículas de oro del arroyo Fresnedoso está formado por una mezcla de poblaciones: P1 con tamaño medio de 0,54 mm. (70% de la mezcla) y P2 con tamaño medio de 1,54 mm. Entre las partículas predominan las formas discoidales y laminares, aunque coexistan otras formas. En general el valor medio encontrado para el CSI sugiere una distancia de transporte entre 2,5 y 10 km. La población P1 presenta mayor grado de madurez en sus partículas (p. e.: redondez, plegamiento, fractura), sugiriendo una mayor distancia de transporte frente a las partículas de la P2. La situación geológica y las distancias encontradas indican que las fuentes primarias podrían corresponder a filones de cuarzo primarios encajados en rocas del Complexo Esquisto Grauváquico.

REFERENCIAS

- Barrios, S., Merinero, R., Lozano, R., Orea, I., 2015. Morphogenesis and grain size variation of alluvial gold recovered in auriferous sediments of the Tormes Basin (Iberian Peninsula) using a simple correspondence analysis. Mineral. Petrol. 109, 679–691.
- de Vicente, G., Cunha, P.P., Muñoz-Martín, A., Cloetingh, S.A.P.L., Olaiz, A., Vegas, R., 2018. The Spanish-Portuguese Central System: An example of intense intraplate deformation and strain partitioning. Tectonics 37, 4444–4469.
- Dill, H.G., Klosa, D., Steyer, G., 2009. The 'Donauplatin': source rock analysis and origin of a distal fluvial Au-PGE placer in Central Europe. Mineral. Petrol. 96 (3), 141–161.
- dos Santos Alves K., Barrios S., Gómez Barreiro J., Merinero R. y Compaña J.M, 2020. "Morphological and compositional analysis of alluvial gold: The Fresnedoso gold placer (Spain). Ore Geology Reviews (2020): 103489.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", Nature methods9 (7): 671-675, PMID 22930834.
- Scrucca, L., Fop, M., Murphy, T.B., Raftery, A.E., 2017. Mclust 5: clustering, classification and density estimation using Gaussian finite mixture models. The R Journal 8 (1), 205–233.
- Youngson, J., Wopereis, P., Kerr, L.C., Craw, D., 2002. Au-Ag-Hg and Au-Ag alloys in Nokomai and Nevis valley placers, northern Southland and Central Otago, New Zealand, and their implications for placer-source relationship. N. Z. J. Geol. Geophysc 45, 53–69.

Pablo Forjanes (1*), Carlos Pérez-Garrido (2), Pedro Álvarez-Lloret (3), José Manuel Astilleros (1,4) y Lurdes Fernández Díaz (1,4)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense, 28040, Madrid.

(2) Instituto Geológico y Minero de España, IGME, 28760, Tres Cantos.

(3) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo.

(4) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), 28040, Madrid.

* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Estroncianita, Witherita, Calcita, Reacción de Reemplazamiento Mineral. Key Words: Strontianite, Witherite, Calcite, Mineral Replacement Reaction

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La estroncianita (SrCO₃) y la witherita (BaCO₃) son minerales que, junto a la celestina (SrSO₄) y la barita (BaSO₄), constituyen las únicas menas naturales a partir de las cuales se obtiene Sr y Ba. La mayor parte de los depósitos de estroncianita y witherita son el resultado del reemplazamiento durante la diagénesis de miembros de la solución sólida (Ba,Sr)SO₄ tras su interacción con soluciones acuosas ricas en carbonato mediante el desarrollo de reacciones acopladas de disolución-cristalización (ICDP). Aunque la estroncianita y la witherita también pueden formarse como resultado de la interacción de carbonatos cálcicos (CaCO₃) con soluciones acuosas ricas en Sr y/o Ba, estos depósitos son volumétricamente mucho menos relevantes que los procedentes del reemplazamiento de los sulfatos. Esto resulta llamativo si se tiene en cuenta que la calcita es un mineral muy abundante en la corteza terrestre y altamente reactivo, a partir del cual se inician numerosas reacciones de reemplazamiento mineral mediadas por un fluido; entre ellas el reemplazamiento de calcita por apatito, fluorita o cerusita, entre otros.

En este trabajo presentamos un estudio experimental de la interacción de monocristales de calcita con soluciones acuosas ricas en Sr o Ba. El objetivo de esta investigación es estudiar las posibles reacciones ICDP que conducen al reemplazamiento de calcita por estroncianita o witherita e intentar comprender por qué la formación de estos dos minerales a través del reemplazamiento de calcita resulta mucho menos común en la naturaleza que a través del reemplazamiento de sulfatos de Sr y Ba.

EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo experimentos de interacción de monocristales de calcita con disoluciones acuosas ricas en Sr o Ba (0.05M o 1M). Los cristales de calcita se introdujeron en reactores de polietileno con 1.5 ml de la solución acuosa y se dejaron reaccionar durante tiempos que oscilaron entre 30 minutos y 6 meses a 25 y 70°C. Adicionalmente, se realizaron experimentos a alta temperatura (120°C) en reactores hidrotermales de acero con idénticas concentraciones y tiempos de interacción. Una vez concluidos los experimentos, se recuperaron los cristales, se lavaron cuidadosamente y, tras secarse durante una noche a 40°C, se estudiaron con difracción de rayos X tanto de incidencia rasante (GIXRD) como de polvo (XRD) y con microscopía electrónica de barrido (SEM). El microscopio estaba equipado con un espectrómetro EDX que permitió estimar la composición cualitativa de las fases secundarias formadas durante la interacción. La posible existencia de relaciones epitaxiales entre el sustrato de calcita y las fases secundarias fue caracterizada mediante 2D-XRD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interacción de calcita con soluciones ricas en Sr o Ba conduce a la disolución de la calcita y a la precipitación simultánea de cristales secundarios orientados con respecto al sustrato. Los análisis EDX, GIXRD y XRD muestran que estos cristales corresponden a estroncianita cuando la solución acuosa tiene Sr y witherita cuando la solución acuosa tiene Ba (Fig. 1a). Cuando la concentración de Sr o Ba en la solución acuosa es 0.05M, los cristales de estroncianita y witherita presentan un hábito prismático pseudohexagonal definido por la macla del aragonito (Fig.

1b). Estos cristales de estroncianita y witherita crecen orientados con respecto al sustrato de calcita. Los análisis realizados con 2D-XRD muestran que la cara (021) de la estroncianita y la witherita es paralela a la cara (1014) de la calcita (Fig. 1b). Cuando la concentración de Sr o Ba en la solución acuosa es 1M, los cristales de estroncianita o witherita crecen como agregados fibrosos en los que la epitaxia entre ambas fases no es distinguible (Fig. 1c). La temperatura no juega un papel determinante en la naturaleza de los cristales secundarios ni tampoco en la cinética de la reacción. Las imágenes de secciones transversales de cristales interaccionados durante 6 meses (Fig. 1d) y el refinamiento Rietveld de los resultados de XRD muestra que el reemplazamiento de calcita por estroncianita o witherita es muy limitado. Los cristales de estroncianita y witherita forma una capa fina que rodea al núcleo inalterado de calcita, independientemente de la concentración del catión en la solución o la temperatura de interacción. Después de 6 meses de interacción entre la calcita y las soluciones acuosas ricas en Sr o Ba, la fase secundaria no representa más de un 5 wt. % en ninguno de los sistemas estudiados.



Fig. 1. (a) DRX de un cristal de calcita tras interaccionar con una solución 0.05M de Sr durante 30 días. Se señalan las reflexiones correspondientes a la estroncianita. (b) Cristales de estroncianita formados tras 1 día de interacción con una solución 0.05M de Sr a 120°C. (c) Cristales de witherita formados tras 1 día de interacción con una solución un a solución de Sr a 120°C. (c) Cristales de witherita formados tras 1 día de interacción con una solución 0.05M de Sr a 120°C. (c) Cristales de witherita formados tras 1 día de interacción con una solución 1M de Ba a 25°C. (d) Capa de estroncianita rodeando un núcleo inalterado de calcita tras 6 meses de interacción con una solución acuosa 0.05M de Sr.

Estas observaciones indican que la interacción de calcita con disoluciones acuosas ricas en Sr o Ba conduce al desarrollo de reacciones acopladas de disolución-cristalización que resultan en el reemplazamiento inicial de esta fase por estroncianita en el sistema con Sr y witherita en el sistema con Ba. El cambio positivo en el volumen molar entre la calcita y la estroncianita y la witherita, así como la presencia de relaciones epitaxiales entre la fase primaria y la fase secundaria pueden explicar el escaso desarrollo de la reacción de reemplazamiento. Estos resultados son coherentes con la escasez de yacimientos de estroncianita y witherita ligados al reemplazamiento de carbonatos cálcicos en entornos naturales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía a través del proyecto CGL2016-77138-C2-1-P. y del Ministerio de Universidades a través de un contrato predoctoral FPU (FPU17/01689).

Mineralogía de suelos y materiales en la zona costera del Cabo de San Antonio (Alicante)

García-España, Laura (1*), Soriano, María Desamparados. (2), Pons, Vicente (1)

(1) Departamento de Biología Vegetal. Universitat de València, 46100, Valencia (España)

(2) Departament de Producción Vegetal. Universitat Politècnica de València, 46022, Valencia (España)

* corresponding author: <u>asoriano@prv.upv..es</u>

Palabras Clave: calizas, karst, suelos litorales. | Key Words: limenstones, karts, coast soil.

INTRODUCCIÓN

El Cabo de San Antonio se encuentra entre las zonas de interés geológico de la Comunidad Valenciana. Se trata de un espacio interesante desde el punto de vista natural y científico, lugar singular por su geología, suelos y especies animales y vegetales donde se encuentran endemismos de la zona. Existen pocos trabajos que traten de los suelos de la zona a pesar de su interés, al tratarse de suelos antiguos muy evolucionados que han sido fuertemente erosionados. En algunos casos llegando a encontrar el horizonte argílico entre las bolsadas de las calizas de la zona, o bien en otros, completamente erosionados existiendo únicamente un horizonte mineral superficial directamente sobre la roca caliza subyacente. El objetivo de este trabajo es describir los suelos y materiales que afloran en la zona costera del Cabo de San Antonio en Alicante. Su litología dominada con rocas calizas, dolomías y calcarenitas de la serie Prebética de colores claros y grises con alternancias locales de intercalaciones margosas, originan suelos muy interesantes con una mineralogía típica de la zona.

Área de estudio. Geológicamente el Cabo de San Antonio y los promontorios de La Nao, precedentes al macizo del Montgó, (753 m), están constituidos por materiales calcáreos con directrices N-S, que se elevan desde el mar mediterráneo con directrices Prebéticas. Presentan una carstificación importante sobre un substrato calcáreo con calcarenitas e intercalaciones margosas. La plana del cabo de San Antonio es un amplio poltge sobre calizas bioclàsticas del Cretácico superior con un relieve típico de peña- talud estructural, que conecta con las llanuras aluviales de alrededor mediante depósitos de pie de ladera con elevada inclinación provocando conos de devección con abundancia de regueros y barrancos y se proyecta hacia el mar por el lado este. La zona es denominada llanura litoral lluviosa (Penyarroja, 2010; Peréz Cueva, 1991), debido a su disposición perpendicular a los flujos de aire húmedo procedente del Mediterráneo que incrementa notablemente la pluviometría de este sector. Las elevadas precipitaciones favorecen una carstificación importante, favorecida por las elevadas precipitaciones en esta subunidad hidrogeológica del Montgó. La vegetación varía en función de la zona y los materiales, en los bancales abandonados la vegetación se compone de Marrubium vulgare L, Amaranthus caudatus L. y Spergularia segetalis L., En la zona central de la plana se encuentran Chamaerops humilis y Ramnus lycioides L.; mientras que en los acantilados el hinojo marino, Limonium sinuatum L. se desarrolla en los pequeños acantilados salpicados por el oleaje, y en playas, está formada principalmente por la Glaucium flavum C. con abundancia de líquenes en la zona norte. La Hippocrepis valentina, denominada la Ferradura es un endemismo de la zona localizada en los acantilados de la zona. En la zona marítima es importante la pradera de Posidonia oceánica (Rivas Martínez, 1987).

METODOLOGÍA

Se describen los materiales geológicos siguiendo el IGME (1968), y los perfiles de suelo desarrollados sobre los materiales mencionados fueron descritos siguiendo la clasificación F.A.O. (1998), estudiando la estabilidad estructural, pH y CE, ESP, CIC composición granulométrica y clase textural de los distintos horizontes (método de la pipeta de Robinson, capacidad de retención de agua, (MAPA, 1988), y mineralogía de la fracción arcilla por difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes indicados por Martín-Pozas et al., (1969). Se utilizó un difractómetro tipo Diano, XRD 8000.

RESULTADOS

En la zona afloran rocas calizas, dolomías y calcarenitas de la serie Prebética. Sobre los materiales calizos se originan suelos de textura fina con algunas gravas con predominio de arcillas 1.1 sin arcillas expandibles y con minerales acompañantes como la calcita, cuarzo y feldespatos, que se encuentran erosionados por alveolización (Fig 1). En los rellenos calcáreos abundan las arcillas rojas de descalcificación que originan los suelos rojos mediterráneos clásicos o terras rosas de escaso espesor. Se desarrollan suelos de textura fina con un perfil que consta de un horizonte mineral superficial A, un horizonte subsuperficial argílico tipo Bt, sobre la roca caliza consolidada R. La alternancia de calizas y calcarenitas poco cementadas, se componen de arcillas caoliníticas y se encuentran erosionados por descamación y arenización (Flügel, 2010). Sobre estos materiales se desarrollan Luvisoles cálcicos con un perfil formado por un horizonte superficial mineral con abundante contenido en materia orgánica tipo Ah, un horizonte subsuperficial argílico carbonatado del tipo Btk, y un horizonte profundo formado por la roca caliza alterada Ck. Los horizontes A y B muestran estructuras favorables y un complejo de cambio saturado en bases, presentan una mayor dominancia de caolinita y clorita en su fracción arcilla con abundante presencia de cuarzo. Como minerales heredados se encuentran principalmente: cuarzo, ortoclasa, plagioclasas y hematite (Tabla 1).



Fig 1 Suelos y materiales geológicos en el cabo de San Antonio

Los minerales de la arcilla son illita y clorita mayoritariamente, con menor contenido en caolinita, y abundancia de interestratificados formados por la combinación de estos minerales (Tabla 1)

Perfil	Ι	K	С
Luvisol cálcico	+++	+++	+
Luvisol crómico	+++	+	++

Tabla 1. Composición mineralógica de la fracción arcilla de algunos perfiles tipo. I Illita, K Caolinita, C Clorita.

CONCLUSIONES

En la zona del Cabo de San Antonio, las litologías calizas originan los diferentes tipos de suelos. Se desarrollan suelos descarbonatados, procedentes de la alteración de las calizas y enriquecidos con óxidos de hierro; y suelos arcillosos recarbonatados con potente espesor que originan desarrollo de horizontes Bk y Ck. En estos casos los minerales de la arcilla dominantes son del tipo illita y caolinita, con la presencia de clorita en los Luvisoles cálcicos.

REFERENCIAS

Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (Brindley, G.W., Brown, G. eds.). Mineralogical Society Monograph, vol. **5**, London, 411-438. Estévez, A., Soria, J. (1991): Parque Natural del Montgó. Estudio Pluridisciplinar València. 376 pp.

F.A.O. (1998). World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. 84. ISSS-AISS-IBG. ISRIC, 88 p.

Flügel, E. (2010): Microfacies of Carbonate Rocks, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin, Germany. 976 p.

Fumanal, M.P. (1997). Els paisatges Del Montgó i del seu entorn. Aspectes geomorfológics i evolució quaternària. Aguaits, **13-14**: 7-22.

IGME. (1964): Geología de la hoja de Alicante. Madrid. P.

MAPA. (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. 176.

- Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodriguez-Gallego, M. (1969): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Sociedad Española Serie B.L.V.: 109-112.
- Penyarroja, D. (1990): Precipitació a l'extrem oriental de les serres Bètiques. Actes del III Congrés d'estudis de la Marina Alta. 583-590.
- Pérez-Cueva, A. (1991): Parque Natural del Montgó. Estudio pluridisciplinar. Agència del Medi Ambient. València. 376 p.

Caracterización de politipos del grupo de la caolinita mediante difracción de Rayos-X

Andrea García Vicente (1*), Adrián Lorenzo Hernández (1), Juan Morales Sánchez-Migallón (1), Emilia García Romero (2,3), Mercedes Suárez Barrios (1).

(1) Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N, 37008 Salamanca.

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid.

(3) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), C/ Doctor Severo Ochoa 7, 28040 Madrid,

* corresponding author: andrea_gar@usal.es

Palabras Clave: Caolinita, Dickita, Nacrita, Politipismo. Key Words: Kaolinite, Dickite, Nacrite, Polytypism.

INTRODUCCIÓN

La caolinita forma parte de las denominadas 'arcillas especiales' y tiene gran importancia económica, siendo España un país productor con yacimientos de caolín y arenas caoliníferas. El caolín se define como una roca formada mayoritariamente por minerales del grupo de la caolinita, en el que se incluyen la caolinita y sus politipos, dickita y nacrita, así como halloysita. Los numerosos usos del caolín consiguen llegar a cubrir más de un centenar de aplicaciones en productos industriales muy diferentes entre sí (Murray, 2006).

Los minerales del grupo de la caolinita se caracterizan por presentar una estructura basada en el apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas que, a su vez, están definidas por planos de iones de oxígeno y grupos OH⁻ dando lugar a estructuras planares (Guggenheim et al., 2006). Pauling (1930) fue el primero en proponer la estructura de la caolinita. Tal y como reflejaron Ross y Kerr (1931), caolinita, dickita y nacrita responden a la misma fórmula estructural, iniciando así los estudios sobre el polimorfismo de estos minerales. El politipismo es un tipo particular de polimorfismo resultado del diferente modo de apilamiento de las láminas. El estudio de los politipos se centra en discernir el apilamiento de láminas T:O en la estructura mineral o cómo tiene lugar la distribución de la vacante. Bookin et al. (1989) centran sus investigaciones en la existencia de defectos de apilamiento. Es importante destacar que el grado de cristalinidad es un parámetro importante en la investigación de politipos de caolinita, puesto que está directamente relacionado con las propiedades fisicoquímicas de estos minerales y, por tanto, con sus aplicaciones industriales, destacando así la necesidad de su correcta caracterización. En el presente trabajo se pretende abordar una caracterización de los politipos de la caolinita presentes en diferentes muestras a través de la difracción de Rayos-X.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

El trabajo se llevó a cabo gracias a la aportación de muestras procedentes de las colecciones pertenecientes a la Universidad Complutense de Madrid y a la Universidad de Málaga. Se seleccionaron 16 muestras de alta pureza con el objetivo de realizar una caracterización de detalle.

El estudio de la composición mineralógica se realizó mediante difracción de Rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo cristalino (BRUKER D8 ADVANCE ECO) con configuración theta-2theta. La identificación de las distintas fases minerales se realizó por comparación con los patrones recogidos en el fichero JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards) mediante el software EVA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reflexiones diagnóstico de los tres politipos planares (caolinita, dickita y nacrita) se muestran en la Figura 1. Todas las muestras presentan el espaciado de la reflexión 060 de los filosilicatos a 1.49 Å, característico de los minerales dioctaédricos. La similitud en las estructuras de caolinita y dickita, y el contraste con nacrita se puede identificar en los patrones de difracción de Rayos-X. De forma general, estas diferencias estructurales se observan en el espacio basal que en el caso de caolinita es de 7.15 Å, en el de dickita es 7.16 Å y en nacrita 7.18 Å (Figura 1).

El rango comprendido entre 20-24°y 34-40° 2θ proporciona gran información sobre las reflexiones diagnóstico a la hora de discriminar caolinita de dickita y nacrita (Chen et al., 2001). En la región comprendida entre 20-20.4° 2θ, nacrita difiere de su politipo caolinita debido a la presencia de dos picos localizados en 4.45 Å y 4.37 Å, mientras que dickita exhibe tres picos localizados en 4.44 Å, 4.36 Å y 4.26 Å. Cabe destacar que las reflexiones localizadas en 3.79 Å y 3.42 Å se asocian a dickita mientras que aquellas encontradas en 4.18 Å y 3.84 Å corresponden con caolinita, logrando así obtener picos diagnóstico para estos politipos. Caolinita muestra dos tripletes localizados en 2.56 Å, 2.52 Å, 2.49 Å y 2.38 Å, 2.34 Å, 2.29 Å. Sin embargo, en este mismo rango dickita muestra dos reflexiones importantes en 2.42 Å y 2.32 Å, no encontradas en caolinita. Los picos diagnóstico para nacrita son difíciles de identificar, pero es importante destacar aquellos localizados en 2.44 Å, 2.42 Å, 2.41 Å y 2.40 Å.



Fig 1. Difractogramas de los tres politipos planares. En azul :caolinita, morado : dickita y amarillo : nacrita.

El tratamiento estadístico se ha realizado atendiendo a parámetros de cristalinidad de las muestras y similitud de los perfiles de DRX. El análisis clúster y análisis de componentes principales han permitido la clasificación de las muestras de acuerdo con los minerales del grupo de la caolinita, corroborando así la identificación realizada en DRX.

CONCLUSIONES

Se han identificado 7 muestras de caolinita, 2 correspondientes a dickita y 1 nacrita. Los picos diagnóstico para caolinita, no encontrados en dickita, aparecen en 4.47 Å, 4.36 Å, 4.18 Å, 3.84 Å, 3.73 Å y 2.29 Å. Las reflexiones diagnóstico para dickita aparecen en 4.44 Å, 4.26 Å, 4.12 Å, 3.95 Å, 3.79 Å y 2.32 Å. La muestra de nacrita se caracteriza por presentar reflexiones en 7.18 Å, 4.45 Å, 3.59 Å, 2.44 Å, 2.42 Å, 2.41 Å, 2.40 Å, 1.48 Å y 1.45 Å

REFERENCIAS

Chen, P. Y., Wang, M. K., & Yang, D. S. (2001). Mineralogy of dickite and nacrite from northern Taiwan. Clays and Clay Minerals, 49(6), 586-595.

File, P. D. (1967). Joint committee on powder diffraction standards. ASTM, Philadelphia, Pa, 9-185.

Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., y Stanjek, H. (2006): Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. Clay Minerals, 41, 863–877.

Murray, H. H. (2006). Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays. Elsevier.

Pauling, L. (1930). The structure of the chlorites. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 16(9), 578.

Ross, C. S., & Kerr, P. F. (1931). The clay minerals and their identity. Journal of Sedimentary Research, 1(1), 55-65.
Natural Attenuation of heavy metals via secondary hydrozincite precipitation in an abandoned Pb-Zn mine in the Arán Valley, Spain

Max G Giannetta (1*), Robert Benaiges (1), Jordi R Cama (1), Ignasi Queralt (1), Josep Soler (1)

(1) Institute of Environmental Assessment and Water Research, Barcelona, 08034, (Spain) * corresponding author: <u>giannetta1@gmail.com</u>

Palabras Clave: hydrozincita, Pb-Zn mina, biomineralization Key Words: hydrozincite, Pb-Zn mine, biomineralization.

INTRODUCTION

The Arán Valley has a long history of mining activities (~1740-1950). Many of the abandoned mining sites such as tunnels and processing facilities have not been properly reclaimed. Further, these sites can often be characterized by elevated levels of heavy metals due to the dissolution of left-over ore material (Marguí et al., 2006). This in turn, may pose an environmental risk to the adjacent ecosystem.

The Victoria Mine in the Aran Valley was active until 1950. The underground mine targeted sphalerite (ZnS) although limestone is present in abundance. Today the relict tunnels and shafts are exposed to air and flowing water provoking oxidative dissolution and contemporary microbial activity alongside secondary precipitation of minerals. Surface waters within and below the mine would be considered dangerous if consumed by humans due to elevated levels of Cd (up to ~28 ppb). The source of dissolved Cd is almost certainly the solid ZnS, which is abnormally rich in Cd (upwards of ~5000 ppm).

Biomineralization of hydrozincite has been demonstrated as a naturally occurring process in the presents of abundant dissolved zinc, carbonate, and sunlight (De Giudici et al., 2009; Medas et al., 2012; Podda et al, 2000). However, biomineralization of hydrozincite without sunlight has yet to be discovered. Further, this mineral can act as a sink for Cd (Lattanzi et al., 2010), therefore understanding the controls of its formation can be useful for predicting heavy metal availability.

METHODS

Two sampling campaigns have been carried out (October 2019 & July 2020) to examine dissolved species concentrations, pH, alkalinity, and conductivity the mine water. These samples were taken at known distance intervals beginning with the opening of the mining tunnel until ~350 meters into the mine where the tunnel because inaccessible. Additionally, associated sediment samples were frozen in liquid nitrogen to later analyze for 16s ribosomal ribonucleic acid (rRNA) to characterize the microbiological species and look for potential organisms that could contribute to any potential biomineralization. Solid samples of the hydrozincite from the mine were using a Scanning Electron Microscope (SEM (Figure 1) and underwent microprobe analysis to investigate compositional changes within the minerals.

RESULTS

The obtained data from within the Victoria Mine demonstrate (1) abundant precipitation of hydrozincite, a zinccarbonate mineral, (2) several structural forms of this mineral, and (3) that the mine is at a steady state as concentrations from the two sampling campaigns were very similar. Digestions of hydrozincite show elevated concentrations of Cd. DNA sequencing shows a diverse microbiological community living within the tunnels and some species have the potential to influence biomineralization.

CONCLUSIONS

The outflow water of the Victoria Mine poses an environmental risk due to the elevated concentrations of Cd (27.5 \pm 6.5 ppb), however, these concentrations would be higher if hydrozincite was not forming and acting as a sink for the cadmium. Biomineralization of hydrozincite by microorganisms, though no proven at present, could be possible because (1) microorganisms consistent with biomineralization of calcite found in the DNA analysis and (2) the variable morphologies of hydrozincite which indicate there is more than one avenue for precipitation.



Figure 1. SEM images of three morphologies (botryoidal, smooth/layered, and nodular) of hydrozincite. Images A and D show the botryoidal morphology, Images B and E show the smooth layered morphology, and images C and F show the nodules. The nodule (C) is approximately 1.0 cm across. Images were taken by Ignasi Queralt.

REFERENCES

- De Giudici, G., Podda, F., Sanna, R., Musu, E., Tombolini, R., Cannas, C., & Casu, M. (2009). Structural properties of biologically controlled hydrozincite: An HRTEM and NMR spectroscopic study. *American Mineralogist*, 94(11-12), 1698-1706.
- Lattanzi, P., Maurizio, C., Meneghini, C., de Giudici, G., & Podda, F. (2010). Uptake of Cd in hydrozincite, Zn5 (CO3) 2 (OH) 6: evidence from X-ray absorption spectroscopy and anomalous X-ray diffraction. *European Journal of Mineralogy*, *22*(4), 557-564.
- Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Hidalgo, M. (2007). Assessment of metal availability to vegetation (Betula pendula) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution*, 145(1), 179-184.
- Medas, D., Cidu, R., Lattanzi, P., Podda, F., Wanty, R. B., & De Giudici, G. (2012). Hydrozincite seasonal precipitation at Naracauli (Sardinia–Italy): Hydrochemical factors and morphological features of the biomineralization process. *Applied geochemistry*, 27(9), 1814-1820.
- Podda, F., Zuddas, P., Minacci, A., Pepi, M., & Baldi, F. (2000). Heavy metal coprecipitation with hydrozincite [Zn5 (CO3) 2 (OH) 6] from mine waters caused by photosynthetic microorganisms. *Applied and environmental microbiology*, *66*(11), 5092-5098.
- Urzi, C., De Leo, F., Bruno, L., Pangallo, D., & Krakova, L. (2014). New species description, biomineralization processes and biocleaning applications of Roman Catacombs-living bacteria. *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage*, 65-72.

Eloy González-Esvertit (1*), Àngels Canals (1), Josep Maria Casas (2), Fernando Nieto (3)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Spain).

(2) Departament de Dinàmica de la Terra i l'Oceà. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Spain).

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Universidad de Granada-CSIC, 18002, Granada (Spain).

* corresponding author: <u>e.gonzalez-esvertit@ub.edu</u>

Palabras Clave: Clorita, Vena de cuarzo, Termometría. Key Words: Chlorite, Quartz vein, Thermometry.

INTRODUCTION

Chlorite is a common mineral formed during low-medium temperature metamorphism, diagenesis and/or hydrothermalism. Its chemistry depends on the host rock composition and its physicochemical conditions of growth (e.g., T, P and fO₂; e.g. Inoue et al., 2009). Thus, chlorite composition has been widely used as a geothermometer, first through empirical equations based on their Al³⁺, Fe^T or Mg²⁺ contents (see a review in De Caritat et al., 1993), and more recently by thermodynamic and semi-empirical approaches (e.g., Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014; Inoue et al, 2009; 2018). The latter methods, based on a combination of chlorite end-members, often come near to formation conditions for low-temperature chlorites. However, they do not always reflect the real temperatures, in part due to the usual lack of information about the Fe³⁺ content of chlorites (e.g., González-Esvertit et al., 2020).

In the Pyrenees, an Alpine fold and thrust belt, several metric to kilometric, SE-NW to SW-NE oriented massive quartz bodies are hosted in the Variscan and Pre-Variscan basement, which includes a metasedimentary succession, Variscan gneisses derived from Ordovician magmatic rocks and Late-Variscan granitoids. Phyllosilicates (mainly chlorite) are common in these veins. The Gréixer vein, in the southern slope of the Canigó Massif, is hosted in Cambrian-Ordovician metasandstones and shales. The vein consists of a discontinuous SW-NE quartz body, ~8-10m width and ~600m length. In this work, we compare the chemistry and thermometry of different chlorite types, which were distinguished according their petrographic characteristics and relationships with quartz microstructures forming the Gréixer vein. Thermometric analysis by using their Fe³⁺/Fe^T ratio (Inoue et al., 2009; Lanari et al., 2014 (Chl1)) and not considering them (Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014 (Chl2); Inoue et al, 2018) are used to understand the differences between the calculated temperatures. Moreover, we discuss the origin of the variations in chlorite compositions in relation to their location.

RESULTS AND DISCUSSION

Petrographic, microstructural and Electron Probe Microanalysis (EPMA) from 6 vein samples allow to distinguish, in most of the 31 studied thin sections, 6 types of chlorites. EPMA analyses were filtered to consider only those without smectite-vermiculite interlayers (Na+Ca+K<0.1apfu) and octahedral sites below 5.95apfu (n=737). The chlorite types are shown in Figure 1 and their characteristics are: Chl₁, crystals growing within the host-rock coevally with regional foliation (S₂); Chl₂, micrometric veinlets crosscutting the S₂; Chl₃, isolated crystals within the quartz; Chl₄, crystals growing from hostrocks towards the quartz; Chl₅, crystals close to stylolites; Chl₆, crystals in the walls of quartz micrometric veinlets that crosscut the hostrocks. Thus, Chl_{1,2} grew within the hostrocks and Chl₃₋₆ are located within the quartz, although Chl₃ are the only chlorite type spatially unlinked from the host rocks.

Statistically, Chl₁ is the most chemically homogeneous with the lowest Si⁴⁺ and Al^{VI} and the highest Al^{IV} and Fe^T content. Conversely, Chl₃ shows the lowest Al^{IV} and Fe^T and the highest Si⁴⁺ and Al^{VI} values. Types Chl_{2,4-6} show a wide range of composition between Chl₁ and Chl₃, and are those with higher standard deviations regarding their Si⁴⁺, Al^{3+(IV, VI)}, Fe^T and Mg²⁺ contents.



Fig 1. Back-scattered images of chlorites from the Gréixer vein. Abbreviations: HR, hostrock; Chl, chlorite; Qtz, quartz; S2, regional foliation.

If Chl₁ could have registered the temperature of regional foliation and Chl₃ the quartz formation conditions, it is proposed that types Chl_{2,4-6} represent discrete steps of the chemical difference between Chl₁ and Chl₃. The Si⁴⁺ enrichment in Chl₃ leads to an Al³⁺ decrease in the tetrahedral layer and an Al³⁺ increase in the octahedral position.

Calculated temperatures using the Verdecchia et al. (2019) spreadsheet reflect the aforementioned variations on the chlorite composition, and a temperature gradation between Chl₁ (310-370°C) and Chl₃ (140-180°C) for Chl_{2,4-6} chlorites. These temperatures have been obtained using approaches that do not consider the Fe^{3+}/Fe^{T} ratio (Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014 (Chl2); Inoue et al, 2018).

The Fe³⁺/Fe^T ratios of the Gréixer chlorites are unknown. However, we applied the Lanari et al. (2014) (Chl1) and Inoue et al. (2009) methods considering a suitable range of Fe³⁺/Fe^T values (from 0.05 to 0.4, by intervals of 0.05; González-Esvertit et al., 2020). Results show that the calculated temperatures vary significatively (up to 100°C) when different Fe³⁺/Fe^T values for each chlorite type are considered. Therefore, calculated temperatures for Chl₁ could match within a ± 30 °C interval (the typical error of the applied methods) with the Chl_{2,4-6} types. Similarly, Chl₃ and Chl_{2,4-6} temperatures also could match.

Interestingly, there is no $\pm 30^{\circ}$ C coincidence field between Chl₁ and Chl₃ whatever Fe³⁺/Fe^T is chosen, pointing to different physicochemical formation conditions for these two chlorites. Thus, we propose a sort of progressive "chlorite refinement" during the quartz formation that involves changes in the texture and chemistry of chlorites.

ACKNOWLEDGMENTS

Funding was provided by the 2017SGR-1733 Research Group and projects CGL2017-87631-P and PGC2018-093903-B-C22 from the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Agencia Estatal de Investigación del Gobierno de España, AEI) and Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Unión Europea.

REFERENCES

- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. (2013). A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. Cont. to Miner. and Petrol., **165**, 723-735. DOI: 10.1007/s00410-012-0832-7.
- De Caritat, P., Hutcheon, I. A. N., & Walshe, J. L. (1993). Chlorite geothermometry: a review. Clays and Clay. Min., **41**, 219-239. DOI: 10.1346/CCMN.1993.0410210.
- González-Esvertit, E., Canals, A., Casas, J. M., Nieto, F. (2020). Insights into the structural evolution of the pre-Variscan rocks of the Eastern Pyrenees from La Molina quartz veins; constraints on chlorite and fluid inclusion thermometry. Geologica Acta, **18**, 1-20, I-XVIII. DOI: 10.1344/GeologicaActa2020.18.18.
- Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D., Vieillard, P. (2009). Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorite. Clays and Clay Min., 57, 371–382. DOI: 10.1346/CCMN.2009.0570309.
- Inoue, A., Inoué, S., Utada, M. (2018). Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions. Cl. Min., **53**, 143-148. DOI: 10.1180/clm.2018.10.
- Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. (2014). A thermodynamic model for di-trioctaedrical chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: applications to P-T sections and geothermometry. Cont. to Miner. and Petrol, **167**, 1-19. DOI: 10.1007/s00410-014-0968-8.
- Verdecchia, S.O., Collo, G., Zandomeni, P.S., Wunderlin, C., Fehrmann, M. (2019). Crystallochemical indexes and geothermobarometric calculations as a multiproxy approach to P-T condition of the low-grade metamorphism: The case of the San Luis Formation, Eastern Sierras Pampeanas of Argentina. Lithos, **323-324**, 385-401. DOI: 10.1016/j.lithos.2018.11.021.

Zonaciones de magnesioferrita-magnetita en el skarn magnésico de San Manuel, Serranía de Ronda

Igor González Pérez (1*), Jose María González Jiménez (1), Fernando Gervilla (1,2), Isabel Fanlo (3), Fernando Tornos (4)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Avda. Fuentenueva s/n 18002, Granada, España.

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT). CSIC-UGR, Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada, España.

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España.

UCM), Severo Ochoa, 7, 28040 Madrid, España.

* corresponding author: <u>igorgonzpe@ugr.es</u>

Palabras Clave: Magnetita, skarn, elementos traza. Key Words: Magnetite, skarn, trace elements.

INTRODUCCIÓN

La magnetita es un óxido de Fe perteneciente al grupo de la espinela que puede incorporar en su estructura una amplia variedad de elementos en función de las condiciones físico-químicas bajo las que se forma (Dupuis and Beaoudin, 2011; Nadoll et al., 2014; Deditius et al., 2018). Por tanto, el estudio geoquímico de la magnetita permite distinguir entre diferentes generaciones de este mineral formadas bajo diferentes condiciones, siempre que vayan acompañadas de un estudio petrográfico que permita distinguir entre procesos primarios y procesos de disolución y/o recristalización (Hu et al., 2014; 2015). En este estudio se ha empleado la microsonda electrónica (EPMA) con objeto de determinar las concentraciones de elementos mayores y menores en las magnetitas y magnesioferritas presentes en el skarn de San Manuel. Éste es un depósito de Fe localizado en la Serranía de Ronda, justo en el contacto tectónico entre las rocas ultramáficas del Macizo de Ronda y los mármoles y migmatitas infrayacentes de la unidad de Blanca. A pesar del interés científico por el Macizo de Peridotitas de Ronda y del interés económico de los depósitos de tipo skarn, apenas existen estudios enfocados en la génesis de estos minerales de mena de Fe que forman este depósito. Los datos preliminares que presentamos en este trabajo sugieren que, durante el emplazamiento de las peridotitas en la corteza continental, fluidos corticales de origen anatéctico pudieron haber contribuido a la removilización de Fe de los metasedimentos, dando lugar a la precipitación de magnetitas en las dolomías suprayacentes.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El skarn de San Manuel se localiza en Sierra Bermeja, 5 km al norte de Estepona, Málaga. Se encuentra encajado en un paquete de mármoles dolomíticos de unos 25 m de espesor dispuestos directamente sobre un tramo de migmatitas de unos 15 m de espesor. Estas migmatitas han sido interpretadas como un producto de la fusión parcial de rocas metapelíticas de la unidad de Blanca durante el emplazamiento a alta temperatura (~1000°C) de las peridotitas sobre las rocas corticales (Esteban et al., 2008; Tubía et al., 2013). El afloramiento contiene de muro a techo, 1) 12 m de mármoles dolomíticos reemplazados por un skarn retrógrado dominado por clorita, serpentina y brucita; 2) un cuerpo de magnetita masiva de entre 1-2,5 m de espesor que representa el depósito de Fe; 3) skarn progrado de unos 9 m de espesor dominado por la presencia de olivino, calcita y, en menor cantidad, diópsido. La magnetita se presenta también de forma diseminada a lo largo de toda la secuencia del skarn.

RESULTADOS

Textura de la magnetita

Zonación A: se localiza exclusivamente en el cuerpo masivo central. Está compuesto por núcleos de magnesioferrita (Mt-1) ($\#Fe^{2+}=[Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)]=0,43-0,64$) con inclusiones de dolomita, rodeados de cuatro anillos concéntricos de magnetita con diferentes texturas (Mt-2, Mt-3, Mt-4 y Mt-5). **Zonación B:** situado en el skarn progrado, consiste en núcleos de Mt-1 y magnetita porosa con inclusiones de dolomita±clorita±serpentina

⁽⁴⁾ Instituto de Geociencias, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad Complutense de Madrid (CSIC-

(Mt-2), que a su vez están rodeados por anillos de magnetita libre de inclusiones (Mt-5). **Zonación C:** Se localiza principalmente en la zona de skarn retrogrado. Está formado por núcleos de magnetita con abundantes inclusiones de espinela±ilmenita (Mt-3), rodeados por anillos de magnetita con inclusiones de espinela y clorita (Mt-4) y por un anillo externo de Mt-5.

Composición química

Los resultados de los análisis de EPMA muestran que, de forma general, existe una tendencia de pérdida de Mg (6,62-10,67 % en peso en Mt-1; <0,63 % en peso en Mt-5) y Fe³⁺ (72,14-75,37 % en peso en Mt-1; 66,77-70,26 % en peso en Mt-5) y aumento en Fe²⁺ (14,38-20,82 % en peso en Mt-1; 29,66-31,43 % en peso en Mt-5) desde los núcleos de Mt-1 hacia los anillos externos de Mt-5. El contenido en Al aumenta desde la Mt-1 (valores medios de 0,21 % en peso) a Mt-3 (valores medios de 0,97 % en peso), y se reduce progresivamente hacia los anillos exteriores de Mt-5 (valores medios de 0,23 % en peso).

DISCUSIÓN

Las variaciones texturales y composicionales de las magnetitas del skarn de San Manuel ponen de manifiesto la existencia de diferentes generaciones de éstas formadas mediante fluidos mineralizantes con propiedades físicoquímicas diferentes, probablemente relacionados con las diversas etapas de evolución del skarn progrado y retrogrado. La Mt-1 es rica en Mg y presenta inclusiones de dolomita, lo que sugiere que su formación se debe a la circulación de fluidos hidrotermales que suministran Fe y lixivian Mg de la dolomita encajante para formar la magnetita. La Mt-2 muestra contactos irregulares con la Mt-1, y se caracteriza por una textura porosa con inclusiones de dolomita±clorita±serpentina y por un descenso en el contenido en Mg, lo que indica un proceso de reemplazamiento de la Mt-1. Durante este evento, el Mg pudo ser removilizado para formar la clorita y la serpentina incluidas en la Mt-2. Ambas magnetitas se encuentran principalmente en la zona del skarn progrado, lo que sugiere que los fluidos responsables de su formación están relacionados con esta etapa. El progresivo incremento de Al en el fluido dio lugar a la formación de la Mt-3 y a las inclusiones de espinela que esta presenta. Además, estas magnetitas presentan un aumento del contenido en Ti que podría reflejar un aumento de la /O2 del fluido mineralizante. La Mt-4 muestra un descenso en el contenido de Al respecto a la Mt-3 y presenta contactos irregulares con ella, así como inclusiones de espinela y clorita, lo que sugiere que su formación se debe a un proceso de reemplazamiento y/o recristalización de la Mt-3. La formación de estas magnetitas se relaciona con diferentes grados de evolución del skarn retrógrado, ya que ambas están presentes principalmente en la zona de skarn retrógrado. Este descenso de la temperatura del fluido hidrotermal durante la etapa de skarn retrógrado continúa, dando lugar a la formación de la Mt-5.

- Deditius, A.P., Reich, M., Simon, A.C., Suvorova, A., Knipping, J., Roberts, M.P., Rubanov, S., Dodd, A., Saunders, M. (2018) Nanogeochemistry of hydrothermal magnetite. Contrib Mineral Petrol. 173, 46. https://doi.org/10.1007/s00410-018-1474-1
- Dupuis, C., Beaudoin, G. (2011) Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. Miner Deposita 46, 319–335
- Esteban, J.J., Cuevas, J., Vegas, N., Tubía, J.M. (2008) Deformation and kinematics in a melt-bearing shear zone from the Western Betic Cordilleras (Southern Spain). J Struct Geol. 30, 380-393.
- Hu, H. Li, J-W., Lentz, D., Ren, Z., Zhao, X-F., Deng, X-D., Hall, D. (2014) Dissolution-reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for *in situ* chemical analyses of magnetite. Ore Geol Rev. 57, 393-405.
- Hu, H., Lentz, D., Li, J-W., McCarron, T., Zhao, X-F., Hall, D. (2015) Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits. Econ Geol. 110, 1-8.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J.L., French, D., Walshe, J. (2014) The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. Ore Geol Rev. 61, 1-32.
- Tubía, J.M., Cuevas, J., Esteban, J.J. (2013) Localization of deformation and kinematic shift during the hot emplacement of the Ronda peridotites (Betic Cordilleras, southern Spain). J Struct Geol. 50, 148-160.

Riesgos ambientales asociados a la gestión inadecuada de residuos mineros en una explotación minera de oro, Remance, Panamá

Ana González-Valoys (1, 2, 4*), Efrén Garcia-Ordiales (3), Miguel Vargas-Lombardo (1), Jonatha Arrocha (1), Tisla Monteza-Destro (1), Jose María Esbrí (4), Raimundo Jiménez-Ballesta (2), Francisco J. García-Navarro (5), Pablo Higueras (4)

(1) Technological University of Panama, Ricardo J. Alfaro Avenue, Dr. Víctor Levi Sasso University Campus (Panama)

(2) Autonomous University of Madrid, University City of Cantoblanco, 28049 Madrid (Spain)

(3) University of Oviedo, Mining Exploration and Prospecting Department, Oviedo, Asturias (Spain)

(4) University of Castilla-La Mancha, Instituto de Geología Aplicada, E.I.M.I. de Almadén, Pl. Manuel Meca 1, 13400 Almadén, Ciudad Real (Spain)

(5) University of Castilla-La Mancha, Instituto de Geología Aplicada, E.T.S.I.A. of C. Real, Ronda de Calatrava nº 7, 13071 Ciudad Real (Spain)

* corresponding author: <u>ana.gonzalez1@utp.ac.pa</u>

Palabras Clave: Relaves, Elementos potencialmente tóxicos (EPT), cianuro total, mina de oro. Key Words: Tailings, Potentially toxic elements (PTEs), Total cyanide, Gold mine.

INTRODUCCIÓN

La minería es una actividad muy importante y necesaria para la sociedad, que debe ser desarrollada de manera responsable, ya que de no tener los cuidados necesarios sus residuos pueden ser focos latentes de contaminación al medio ambiente (García-Lorenzo et al. 2019). En Panamá la legislación ambiental es relativamente reciente (Gaceta Oficial Digital 2009), incumpliéndose en la mayoría de los casos la etapa de cierre. La mina de oro de Remance ha sido explotada por más de cien años de manera intermitente, siendo el periodo más reciente desde 1989 a 1999, por la empresa Minera Remance S.A (Nelson y Ganoza 1999), la cual dejó tres acumulaciones de relaves expuestas a condiciones ambientales de meteorización. La compañía recibió múltiples acusaciones por los moradores locales de contaminar los cuerpos de aguas aledaños (Hughes-Ortega 1998). La empresa empleaba el proceso de cianuración para la extracción del preciado metal (Gómez 2008). El cianuro es un compuesto tóxico que, de no ser tratado adecuadamente, puede representar graves problemas para el medio ambiente, debido a su persistencia y efectos nocivos a la salud (Eisler y Wiemeyer 2004), sumado a la presencia de otros elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes en los residuos mineros (Eisler 2004). El objetivo de este estudio es conocer los riesgos ambientales asociados a la gestión inadecuada de los residuos mineros en la mina de Remance, Panamá.

MÉTODOS

Se tomaron un total de 13 muestras, incluyendo los relaves mineros y las zonas adyacentes relacionadas a la actividad minera, para realizar análisis de laboratorio y conocer su composición geoquímica. Se realizaron análisis de pH y conductividad con el medidor multiparamétrico de mesa Orion Versa Star Pro (en una suspensión 1:5 p/v) (ASTM D 4972), de la materia orgánica por pérdida de peso a 455°C (ASTM D 2974) (ASTM 2004), y de la capacidad de intercambio catiónico por el método potenciométrico (Weaver et al. 1991). Las muestras también se enviaron a Activations Laboratories Ltd. en Canadá para realizar los ensayos de cianuro total (analizado a través del Analizador de flujo segmentado SAN Plus), y los elementos potencialmente tóxicos a través de espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados estadísticos sintéticos son presentados en la tabla 1. Los valores de pH se encuentran entre fuerte a débilmente ácido; según Villarreal et al (2013) los suelos de la República de Panamá son predominantemente ácidos debido al clima lluvioso. Los valores de conductividad eléctrica corresponden a suelos no salinos a moderadamente salinos (Vázquez y Bautista 1993). El contenido de materia orgánica más bajo fue encontrado en los relaves.

Parámetros	Rango	Promedio	Desviación estándar			
pН	2.8-5.8	4.5	0.7			
CE (dS m ⁻¹)	0.02-1.3	0.2	0.3			
MO (%)	0.6-12.9	3.8	3.8			
CN-T (mg kg ⁻¹)	1.4-518.0	41.6	137.0			
As (mg kg ⁻¹)	17.3-5030.0	672.0	1291.0			
Hg (mg kg-1)	0.1–3.2	0.7	0.9			
Sb (mg kg ⁻¹)	0.3–25.5	9.4	9.2			
Cu (mg kg ⁻¹)	5.4-403.0	64.7	118.0			
Ba (mg kg-1)	55.4-610.0	303.0	154.0			
Tabla 1 Parámetros estadísticos sintéticos						

En cuanto a los valores de cianuro total, los valores más significativos fueron encontrados en el relave de uso más reciente, junto a valores elevados de As, Hg, Sb, Cu y Ba.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos demuestran que los relaves residuales de la mina de oro de Remance, con más de 20 años de abandono, representan sitios peligrosos y focos de contaminación. En especial el relave de uso más reciente, cuyos valores son los más elevados para cianuro total, As, Hg, Sb, Cu y Ba, sobrepasando los valores de la norma de suelo de Panamá (Gaceta Oficial Digital 2009) y con valores de cianuro que sobrepasan a los valores de la literatura para relaves de mina de oro en abandono (Zagury et al. 2004). Se recomienda una restauración completa de la zona.

- ASTM (2004): Volume 04-09.pdf. In Annual Book of ASTM STANDARDS. International Standard Worldwide, American Society Testing of Materials (ASTM). Section four Construction Volume 04.08 and 04.09, Soil and Rock(I). D 2974, D 4972.
- Eisler, R. (2004): Arsenic hazards to humans, plants, and animals from gold mining. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 180, 133–165.
- Eisler, R., & Wiemeyer, S. N. (2004): Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 183, 21–54.
- Gaceta Oficial Digital (2009): "Por el cual se establece la Norma Ambiental de Calidad de Suelos para diversos usos" (Issue 26230, pp. 1–26).
- García-Lorenzo, M. L., Crespo-Feo, E., Esbrí, J. M., Higueras, P., Grau, P., Crespo, I., & Sánchez-Donoso, R (2019): Assessment of potentially toxic elements in technosols by tailings derived from Pb–Zn–Ag mining activities at San Quintín (Ciudad Real, Spain): Some insights into the importance of integral studies to evaluate metal contamination pollution hazards. Minerals, 9(6).
- Gómez, A. (2008): Contaminación ambiental en áreas asociadas con minas antiguas de oro. Determinación de cianuro en agua y de trazas metálicas en sedimentos, en las quebradas aledañas a las minas Remance y Santa Rosa. Tesis de Graduación, Universidad Tecnológica de Panamá.
- Hughes-Ortega, W. (1998): Minería: ¿desarrollo o destrucción? Pastoral Social-CARITAS Panamá Editores, 221 pp.
- Nelson, C. E., & Ganoza, J. (1999): Mineralización de oro en la franja aurífera de Veraguas, Panamá. Revista Geológica de América Central, 2(22), 87–100.
- Vázquez A.A., & Bautista N. (1993): Guía para interpretar el análisis químico de suelo y agua. Departamento de Suelos. Universidad Autónoma de Chapingo. México.
- Villarreal, J., Name, B., & García, R. (2013): Zonificación de suelos de Panamá en base a niveles de nutrientes. Ciencia Agropecuaria 21, 71-89.
- Weaver R., Syers, J., & Jackson, M. (1991): Análisis Químico de Suelos. Ed. Omega (Madrid), ISBN: 9788428201438. 267 pp.
- Zagury, G. J., Oudjehani, K., & Deschênes, L. (2004): Characterization and availability of cyanide in solid mine tailings from gold extraction plants. Science of the Total Environment, 320(2–3), 211–224.

REE desorption from basaluminite and schwertmannite at pH between 4 and 7.5

Joan Gutierrez-Leon (1*), Jordi Cama (1), Alba Lozano (1), Josep M. Soler (1)

(1) Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC, 08034 Barcelona, Spain * corresponding author: <u>jglgeo@idaea.csic.es</u>

Palabras Clave: Schwertmannita, Basaluminita, Desorción, Tierras Raras, Drenaje Ácido de Mina. Key Words: Schwertmannite, Basaluminite, Desorption, Rare Earth Elements, Acid Mine Drainage.

INTRODUCTION

Rare Earth elements (REE), Y and Sc are strategic raw materials due to their increasing demand in current society and shortage of supply (Hatch, 2012). REE concentrations are several orders of magnitude higher in acid mine drainage (AMD) than in natural river waters (Noack et al., 2014), making them a potential complementary source of REE.

Previous studies have shown that basaluminite $(Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O)$ and schwertmannite $(Fe_8O_8(OH)_6SO_4)$ can retain REE through adsorption mechanisms (Lozano et al., 2019, 2020). These minerals tend to precipitate in estuaries (e.g., Huelva), where the water pH increases due to the interaction between AMD and seawater. As a result, adsorption of REE onto basaluminite and schwertmannite is expected to occur.

Therefore, it is critical to know whether the adsorbed REE remain on the surface of these minerals or they are released back into solution. Consequently, the main objective of the present work is to study the capacity of basaluminite and schwertmannite to retain the adsorbed REE, Y and Sc over time, at the pH range of the AMD-seawater mixture.

METHODOLOGY AND RESULTS

Solid Synthesis

Basaluminite and schwertmannite were synthesized in accordance with the methods described by Adams and Rawajfih (1997) and Bigham et al. (1990).

Following the procedure described by Lozano et al. (2018), XRD analyses of the synthetic solids showed the absence of impurities on the minerals. The calculated sorption site density of basaluminite and schwertmannite were 787 and 750 µmol/g respectively.

Adsorption and Desorption Batch Experiments

The method described in Lozano et al. (2019, 2020) was followed to enrich basaluminite and schwertmannite with REE. A solution with pH of 6, 1 ppm of REE and 20 mM of SO_4^2 -reacted with the synthetic minerals for 6 h. The equilibrated solution was analyzed using ICP-MS to quantify the adsorbed amount of REE, Y and Sc.

After the adsorption experiments, the REE-enriched basaluminite and schwertmannite reacted with several solutions (20 mM SO₄²⁻ and variable pH, ranging from 4 to 7.5) for 48 h. Liquid samples were taken at different times to determine the desorption kinetics. Distribution coefficients, K_D (L/kg), were calculated (Fig. 1) from the REE desorbed onto the solution and the concentration of REE remained in the minerals and normalized by the volume of solution and mass of solid (solid to liquid ratio):

 $Distribution \ coefficient = \frac{[REE]_{f(mineral)}}{[REE]_{solution}} \times \frac{V_{solution}}{M_{solid}}$



Fig 1. Log K_D patterns of schwertmannite at different pH values: lanthanide M-type tetrad effect. The higher log K_D values at higher pH indicate dependence between the capacity of retaining REE and pH.

Geochemical Modeling

The desorption reaction consists of the exchange of an aqueous protons with the adsorbed REE complex (MSO_4^+ , M is equivalent to each REE), which is expressed as

$$(XO)_n MSO_4^{1-n} + nH^+ \Leftrightarrow MSO_4^+ + nXOH$$

In this reaction, the equilibrium constant (K) associated with each REE are obtained from the desorption data. To validate the K values, a geochemical model will be performed using the PHREEQC software.

REFERENCES

- Adams, F., Rawajfih, Z. (1997): Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J., **41**, 686-692.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation od Fe(II) in acid mine waters. Geochim. et Cosmochim. Acta., **54**, Issue 10, 2743-2758.

Hatch, G. P. (2012): Dynamics in the global market for rare earth elements. Elements, 8, 341-346.

- Lozano, A., Fernandez-Martínez, A., Ayora, C., Poulain, A. (2018): Local structure and ageing of basaluminite at different pH values and sulphate concentrations. Chem. Geol., 496, 25-33.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A., (2019): Sorption of rare earth elements onto basaluminite: The role of sulfate and pH. Geochim. Cosmochim. Acta, 258, 50-62.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A. (2020): Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. Appl. Geochem. **113**, 104499.
- Noack, C. W., Dzombak, D. A., Karamalidis, A. K (2014): Rare Earth Element distribution and trends in natural waters with a focus on groundwater. Environ. Sci. Technol. 48, 4317-4326.

Caracterización y génesis de la mineralización de Balcoll (Priorat, Catalunya) y propuesta de divulgación.

Marta Henrich Griñó (1*), Aleix Saiz Alexandre (1), Mercè Corbella Cordomí (1)

(1) Universidad Autònoma de Barcelona, 08193, Barcelona (España)

* corresponding author: <u>marta.henrich@gmail.com</u>

Palabras Clave: Mina Balcoll, Plata, Filón hidrotermal, Modelo 3D. Key Words: Mina Balcoll, Silver, Hydrothermal vein, 3D model

INTRODUCCIÓN

La mina Balcoll, está situada entre Bellmunt del Priorat y Falset formando parte de la cuenca minera del Priorat. La unidad de relieve corresponde al Sistema Mediterráneo y forma parte de la Sierra Prelitoral, que geológicamente pertenece a la unidad morfo-estructural de los Catalanides (Navarro et al. 2016). En estas unidades se hallan multitud de filones hidrotermales; los filones metalíferos que se encuentran en la cuenca del Priorat principalmente son de plomo, níquel, zinc, plata y cobalto (Galán, 2008), y han sido objeto de explotación de las minas. Este centro minero fue uno de los más importantes de Catalunya y Europa donde explotaron tres filones que contenían sobre todo plata (Galán, 2008; Abella, 2008). El objetivo del trabajo es caracterizar la paragénesis y deducir la génesis de la mineralización de la mina Balcoll, acercando los resultados a un público no especializado.

METODOS

Este estudio consta de dos partes diferenciadas en que se utilizan metodologías distintas. Por una parte para el estudio científico del yacimiento se realizó un trabajo de campo que incluye un muestreo en la escombrera y otro en la colección privada de Joan Abella; además se realizó un trabajo de laboratorio que consistía en el análisis de muestras de mano y láminas delgadas con microscopia petrográfica y electrónica. Por otra parte, para la propuesta didáctica se elabora una maqueta y un modelo 3D de la mina además de un póster divulgativo.

RESULTADOS

Científicos

En el análisis de la cartografía geológica de la mina y la escombrera, se observan 3 pozos de extracción, de profundidades distintas, con galerías de exploración y explotación horizontal. En superficie hay una escombrera con material de la mina, del que aproximadamente un 80% corresponde a material de la roca encajante y el 20% restante a materiales del filón, siendo los carbonatos los mayoritarios.

La roca encajante corresponde a una pizarra del periodo Carbonífero con una alternancia de niveles cuarcíticos y pelíticos de orden milimétrico. La pizarra es homogénea, melanocrática con textura equigranular foliada de tipología lepidoblástica, formada por cuarzo, biotita y feldespato potásico con alteración a caolinita predominantemente. También presenta galena, pirita y otras fases metálicas más escasas, como óxidos de titanio, rútilo e ilmenita, además de fosfatos de tierras raras de la familia de las monazitas.

El mineral de mena del filón es la plata, que se encuentra rellenando la porosidad intercristalina de dolomita, que es la ganga mayoritaria, así como en una textura de intercrecimiento con calcita. Los otros minerales metálicos del filón corresponden a sulfuros de plata y otros metales como acantita, esternbergita, argentopentlandita, galena, pirita y calcopirita. En cambio los minerales no metálicos de ganga del filón corresponden a carbonatos como dolomita-ankerita y calcita; silicatos como chamosita, adularia y cuarzo y otros como barita. Se han deducido tres episodios de precipitación de cuarzo Qz 1 que corresponde a un primer episodio de apertura y formación de filones; Qz 2 que corresponde a un estadio intermedio que se encuentra rellenando la porosidad del carbonato y Qz 3 que se

interpreta como el último episodio de silicificación. La paragénesis mineral empieza con Qz 1 y carbonatos. Los sulfuros cristalizan en una fase intermedia juntamente con la plata y durante el segundo episodio de precipitación de cuarzo. La silicificación es la última fase de la formación del filón.

Divulgativos

Se ha realizado una propuesta de divulgación científica dirigida a un público no especializado mediante la interpretación de planos antiguos de la mina, desde los cuales, se ha elaborado un modelo digital 3D, que se puede rotar, donde se representan las galerías y los filones deducidos de la mineralización, y una impresión de esta en una maqueta 3D. Adicionalmente, se ha creado el soporte de un panel informativo con explicaciones sobre tres aspectos relacionados con la mina Balcoll; 1) que es un yacimiento mineral y un filón, 2) usos de la plata y 3) minerales de mena y de ganga. En el póster se han integrado las nuevas tecnologías mediante un código QR que redirige al modelo dinámico digital en 3D.

DISCUSIÓN

La mineralización de Balcoll corresponde a una mineralización filoniana asociada a fracturas del zócalo Paleozoico que corta, tanto a pórfidos graníticos como a las pizarras del Carbonífero. Es epigenética hidrotermal, como muchas otras de la zona, y corresponde a un depósito filoniano de tipo epitermal de sulfuración intermedia.

La plata podía haber sido transportada mediante complejos de azufre con el fluido hidrotermal mineralizante y podría precipitar por una descompresión del fluido hidrotermal o durante un episodio de mezcla con otro fluido de origen meteórico, más diluido y frío.

Respecto a los resultados didácticos, la estética y el lenguaje utilizados en el póster de divulgación difieren de los paneles de los museos analizados. En la propuesta de este trabajo se utiliza una estética sin condicionantes de estándares que podría tener un museo y se opta por los colores vivos; también se utiliza un lenguaje sencillo apto para un público no especializado.

CONCLUSIONES

En la Mina Balcoll hemos diferenciado la mena que contiene plata y sulfuros de plata, de la ganga que contiene los carbonatos. La plata se encuentra rellenado la porosidad intercristalina de la dolomita así como en intercrecimiento con calcita. Se describen por primera vez en la mineralización de Balcoll los minerales esternbergita, argentopentlandita, barita, chamosita y adularia. Se han reconocido tres tipos de cuarzo y deducido tres episodios de precipitación del cuarzo. Los minerales que precipitan primero son el Qz 1 y los carbonatos, los sulfuros cristalizan en una fase intermedia juntamente con la plata y durante el segundo episodio de precipitación del cuarzo, y finalmente la silicificación es la última fase de formación del filón. La mineralización de Balcoll es epigenética ligada a un depósito filoniano epitermal de sulfuración intermedia.

El modelo digital dinámico en 3D de la mina, junto con una maqueta y un póster de divulgación científica de colores llamativos y lenguaje sencillo, podrían incorporarse a algún museo de la zona. Ayudarían a acercar al público alguna terminología específica, como mena y ganga, a la vez que se haría difusión de la Geología.

REFERENCIAS

ABELLA, J., (2008): Minerals i mines de la Conca de Bellmunt del Priorat. Sabadell: Fons Mineralògic de Catalunya. ISBN 978-84-612-1312-2.

GALÁN, A., (2008): El context miner. Centre d'estudis geologics i espais per a l'associació de joves a l'antiga explotació de Galena de Bellmunt del Priorat. Recuperat de:

https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/7775/02_el%20context%20miner.pdf?sequence=3&is Allowed=y.

NAVARRO, A., HERMS, I., CIRÉS, J., ARNÓ, G. i MARTINEZ, J., (2016). Estimación del fondo geoquímico en suelos y sedimentos en el antiguo distrito minero del Priorat (Tarragona). *IX Congreso Geológico de España*, p. 123-126. ISBN 1576-5172.

Lorena Hernández Filiberto (1*), Encarnación Roda Robles (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco (España)

* corresponding author: lorehdezfiliberto@gmail.com

Palabras Clave: Granates, Pegmatitas, Geoquímica, Campo pegmatítico de Oxford. Key Words: Garnets, Pegmatites, Geochemistry, Oxford pegmatitic field.

INTRODUCCIÓN

Las pegmatitas graníticas son rocas capaces de albergar una gran variedad de metales (ej. Li, Nb, Ta, Sn, Cs, Be), minerales industriales (ej. feldespatos, cuarzo, micas) y cristales de calidad gema (ej. turmalina, berilo, topacio). Estas rocas se caracterizan por presentar cristales de gran tamaño, por la abundancia de texturas direccionales, como los intercrecimientos gráficos, y por una mineralogía que, además de cuarzo, feldespatos y moscovita, incluye minerales enriquecidos en elementos incompatibles, tales como lepidolita, espodumena, petalita o elbaita. Entre sus minerales accesorios es frecuente la presencia de granate de la serie almandino-espesartina (Müller et al., 2012). La estructura de este nesosilicato (A₃B₂(SiO₄)₃) permite la acomodación de una gran variedad de cationes, convirtiéndolo en un excelente indicador de la evolución del magma y de la roca que lo contiene. En las últimas décadas se han realizado investigaciones sobre las variaciones composicionales del granate en distintas pegmatitas del mundo (ej. Baldwin and Von Knorring, 1983; Müller et al., 2012), relacionando, en algunos casos, el contenido en elementos mayores con el grado de fraccionamiento. Este trabajo presenta el primer estudio del contenido y distribución de elementos traza en granates asociados a pegmatitas con distinto grado de fraccionamiento del campo pegmatítico de Oxford (Maine, EEUU), con objeto de evaluar el potencial de este mineral como indicador geoquímico en la exploración de dichas rocas.

Los granates analizados en el presente trabajo corresponden a tres pegmatitas con un grado de fraccionamiento alto (Mt. Mica, Berry-Havey y Emmons), una pegmatita con un grado de fraccionamiento intermedio (Palermo No. 1) y dos pegmatitas estériles (Perham y STOP-35). Para complementar el estudio también se analizaron granates de migmatitas que corresponden a las rocas de caja de las pegmatitas Emmons y STOP-35. La composición química de los granates se obtuvo por medio de microsonda electrónica (elementos mayores) y LA-ICP-MS (elementos traza).

RESULTADOS

Los granates caracterizados químicamente proceden en su mayoría de un nivel enriquecido en este mineral, que se presenta por debajo de la zona del núcleo de las pegmatitas más fraccionadas del campo de Oxford (Fig. 1a). En el resto de pegmatitas, los granates estudiados proceden de las zonas de pared o intermedias de los cuerpos pegmatíticos. En general, todos ellos muestran un tamaño de grano fino a medio (desde \approx 5mm hasta \approx 5cm de diámetro), y morfologías subredondeadas subhedrales a euhedrales.

Los análisis químicos indican que todos los granates pertenecen a la serie almandino-espesartina (Fig. 1b). Además, los datos arrojan evidencias de importantes variaciones composicionales entre los granates, según el grado de fraccionamiento de las pegmatitas a las que se asocian. Las pegmatitas más fraccionadas presentan mayores contenidos en espesartina, mientras que las menos fraccionadas muestran proporciones más elevadas en almandino, grosularia, andradita, uvarovita y piropo. Se ha identificado una clara correlación negativa entre los contenidos de MnO y FeO, la cual también se ha identificado en los cristales de granate, donde se observa un enriquecimiento de núcleo a borde en Mn a medida que disminuye el contenido en Fe. La zonación mineral en relación al contenido de

elementos traza muestra un empobrecimiento de núcleo a borde para la mayoría de estos elementos, incluyendo P, Ti, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Ta, Th, U, Nd y Sm.



Fig 1. a) Detalle del nivel de granates en la pegmatita Berry-Havey. b) Gráfico Sps vs Alm de los granates analizados por microsonda electrónica. Los análisis mostrados con un círculo corresponden a las muestras de granates de migmatitas.

Los espectros de tierras raras pesadas normalizados a condrita presentan siempre una pendiente positiva para los granates de las pegmatitas estériles, pendientes tanto positivas como negativas para la pegmatita intermedia, y un espectro horizontal o una pendiente negativa para las pegmatitas más fraccionadas. Entre los pares de elementos traza Ta-Nb, Zr-Hf, Y-Ho y, P-Li se ha identificado correlación positiva. Además, los pares Ta-Nb y Zr-Hf sugieren que el incremento de estos elementos es proporcional al aumento del grado de fraccionamiento de la pegmatita asociada, indicando que las pegmatitas más fraccionadas presentan los granates más enriquecidos en Nb, Ta, Zr y Hf.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La mayoría de las variaciones composicionales de los granates estudiados pueden ser explicadas gracias a mecanismos de intercambio iónico con sustituciones de Mn por Fe, de P y Li por Mn y Si, así como de Y y Ho por Mn y/o Fe. Además, estas variaciones composicionales son el reflejo de: (i) la composición del propio magma pegmatítico (ej. Černý et al., 1985), indicando que las pegmatitas estériles se habrían formado a partir de un magma más ferromagnesiano que las fraccionadas; y (ii) la cristalización de otras fases minerales que coexisten con los granates y que compiten con ellos para albergar ciertos elementos químicos (ej. Chernoff y Carlson, 1997), entre las que destacan la biotita, chorlo, plagioclasa, apatito, fosfatos de Fe-Mn, zircón, xenotima y monacita, que controlarían el contenido y distribución de elementos tales como Mg, Ca, Fe, Mn, U, Th y Zr.

Estos resultados son un claro reflejo del potencial uso del granate como indicador geoquímico en la exploración de las pegmatitas del campo de Oxford. Sería necesario el estudio de granates asociados a otros cinturones pegmatíticos para poder determinar si estos indicadores geoquímicos son aplicables de un modo general a los granates pegmatíticos.

- Baldwin, J.R. & Von Knorring, O. (1983): Compositional range of Mn-garnet in zoned granitic pegmatites. Canad. Mineral., **21**, 683-688.
- Černý, P., Meintzer, R.E., Anderson, A.J. (1985): Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanism. Canad. Mineral., 23, 381-421.
- Chernoff, C.B. & Carlson, W.D. (1997): Disequilibrium for Ca during growth of pelitic garnet. J. Metamorph. Geol., **15**, 421-438.
- Müller, A., Kearsley, A., Spratt, J., Seltmann, R. (2012): Petrogenetic implications of magmatic garnet in granitic pegmatites from southern Norway. Canad. Mineral., **50**, 1095-1115.

Geothermometrical modelling applied to the CO₂rich thermal waters of the Lanjarón hydrothermal system (Granada, Spain)

Jon Jiménez Beltrán (1*), Luis F. Auqué Sanz (1), María J. Gimeno Serrano (1), María P. Asta Andrés (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna, 50009, Zaragoza (España)
(2) Institute of Earth Surface Dynamics (IDYST). Faculty of Geosciences and Environment. Quartier UNIL-Mouline. Bâtiment Géopolis, CH-1015, Lausanne (Switzerland)

* corresponding author: jimenezbjon@unizar.es

Palabras Clave: modelización geotermométrica, aguas carbónicas, geotermómetros clásicos. Key Words: geothermometrical modelling, CO2-rich waters, classical geothermometers.

INTRODUCTION

The interest in hydrothermal systems with CO₂-rich waters has raised significantly in the last decades, due to their potential as natural analogues for the geological storage of CO₂, especially with respect to the possible leakage processes during the storage (e.g. Pauwels *et al.*, 2007). The Lanjarón hydrothermal system, one of these CO₂-rich water systems, is located in the Internal Areas of the Baetic System in Sierra Nevada (Granada) and the origin of this CO₂ is mostly endogenous and related to active seismic zones (Cerón and Pulido-Bosch, 1996). The deep reservoir of this carbonic system can be considered a good analogue for studying the conditions and the possible processes in the deep storage of CO₂, and with that aim, a geothermometrical study of this system is presented in this work. Classical geothermometers and geothermometrical modelling have been applied in order to quantify the conditions of temperature, pH and mineral equilibrium in the deep reservoir, as well as the processes that affect these parameters during the ascent of the thermal waters to the springs.

METHODOLOGY

Analytical data of the Lanjarón waters from a 2014 sampling campaign, carried out by the Geochemical Modelling Group from the University of Zaragoza, have been used. Temperature, pH and conductivity were measured in situ. Total alkalinity was determined by titration. Cl⁻ and F⁻ were analysed by the specific electrodes of chloride ORION 94-17B and fluoride ORION 94–09, respectively. SO_4^{2-} has been determined by turbidimetry. These anions were analysed in the Geochemistry Laboratory of the Earth Sciences Department of the University of Zaragoza. Ca, Mg, Na, K, Si, Ba, Sr and Li were analysed by atomic emission spectrometry in plasma ICP (ICP-OES) in the central chemical laboratories (SAI) of the same university. The geothermometrical calculations are based on the assumption that the waters in the deep reservoir have reached the equilibrium with the host rocks; in this case, schists, carbonates and, to a lesser extent, evaporites. Thus, the geothermometrical modelling consists of evaluating the evolution of the saturation indices of a group of selected minerals as the water temperature increases, until they reach equilibrium at a certain common temperature value or range. This modelling has been performed with PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) and the LLNL thermodynamic database. Additionally, the classical chemical geothermometers Si-quartz and Si-chalcedony, among others not shown here, have been used as they are not affected by CO₂ transfer processes, and therefore they are the most reliable in these systems.

RESULTS AND DISCUSSION

The geothermometrical techniques have been applied to the spring Capuchina, since it is the most representative of the CO_2 -rich waters, and the results are shown in Figure 1. In order to reproduce the reservoir equilibrium conditions, the calculations simulate the increase in temperature simultaneously with a process of CO_2 input. The addition of different amounts of CO_2 has been simulated to optimize the convergence towards equilibrium of three minerals, one affected by CO_2 transfer (calcite) and the others unaffected (quartz and anhydrite). Figure 1 shows

that by simulating the addition of 1640 mmol/l of CO₂, the convergence of the saturation indices (S.I.) of calcite, quartz and anhydrite was obtained at a temperature of 116 \pm 7 °C. The temperature at which dolomite reaches equilibrium is approximately 123 °C, which is very similar, indicating a high reliability of the simulation results. On the other side, the pH value calculated at the equilibrium temperature of the reservoir is 4.61, which is significantly lower than the value measured in the spring (pH = 6.07). This is most likely due to the pH increase during the water ascent (conductive cooling) and, mainly, to the CO₂ loss at surface. Other simulations have been successfully carried out with different phases and considering other processes such as re-equilibrium with calcite, but the uncertainties were slightly higher and we only show here the most precise and reliable results obtained.



Fig 1. Results of the geothermometrical simulation and classical geothermeters applied to the sample Capuchina (2014), imposing a CO_2 input of 1640 mmol/l. Uncertainty (shaded band) is given as the standard deviation of the equilibrium temperatures. SiO2 concentrations in the geothermometer calibrations are in mol/l.

Regarding the classical geothermometers, the Si-quartz geothermometer predicts a temperature of 108 °C, similar to that obtained with the geothermometrical simulation (116 °C). Nonetheless, the Si-chalcedony geothermometer provides a temperature of 48 °C, which is significantly lower than those obtained with the Si-quartz geothermometer and the simulation. This is probably due to the fact that the silica phase in equilibrium in the reservoir is quartz instead of chalcedony (simultaneous equilibrium with these two phases cannot occur).

CONCLUSIONS

The results of geothermometrical modelling provide a temperature of 116 ± 7 °C in the deep reservoir and a pH value of 4.6, much lower than the spring value (pH = 6.07), which is probably due to the conductive cooling and, mainly, degassing effects. Indeed, it has been necessary to restore the effect of CO₂ loss in the simulation to optimize the results. In parallel, one of the most reliable classical chemical geothermometer in this system, Si-quartz, predict a reservoir temperature of 108 °C, similar to that obtained by geothermometrical modelling. Finally, through the highly precise convergence of the S.I. at equilibrium it has been deduced that the thermal waters have probably reached the equilibrium with quartz, anhydrite, calcite and dolomite in the deep reservoir.

REFERENCES

- Cerón, J. C., Pulido-Bosch, A. (1996): Algunas consideraciones sobre aguas termominerales con CO2 en los Guiraos (Sudeste de España). Geogaceta, **19**, 127-129.
- Michard, G. (1979): Gothermométres chimiques. B.R.G.M. (2nd Ser.), section III, 2, 183-189.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (2013); Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. In: Techniques and methods (U.S. Geological Survey, Ed.), Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43. U.S.
- Pauwels, H., Gaus, I., Le Nindre, Y. M., Pearce, J., Czernichowski-Lauriol, I. (2007): Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO2 storage site (Montmiral, France): lessons for CO2–water–rock interaction assessment and monitoring. Applied geochemistry, 22(12), 2817-2833. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.06.020.

Transformaciones minerales y texturales durante la cocción de materiales bauxíticos y su relación con propiedades físicas de interés

Elisa Laita (*), Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, María José Mayayo

(1) IUCA, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza (España). * corresponding author: <u>laita@unizar.es</u>

Palabras Clave: Arcillas, Bauxita, Cerámicas refractarias, Transformaciones minerales. Key Words: Bauxite, Clays, Mineral transformations, Refractory ceramics.

INTRODUCCIÓN

Bauxitas y arcillas illítico-caoliníticas son las materias primas más importantes en la producción de cerámicas refractarias. Dada su importancia industrial, conocer las transformaciones minerales que se producen en estos materiales durante la cocción y cómo condicionan estas transformaciones las propiedades físicas de las cerámicas es de gran interés (Laita y Bauluz, 2018). En este trabajo se presenta el estudio de una serie de probetas cocidas entre 1000 y 1270°C con el fin de: 1) determinar los cambios mineralógicos y texturales producidos durante la cocción y 2) establecer la relación existente entre dichos cambios y las variaciones que se observan en determinadas propiedades físicas (densidad, contracción lineal, color y porosidad).

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se fabricaron probetas cilíndricas por prensado a partir de bauxita (sigla BX100) y de mezclas de bauxita y arcilla illítico-caolinítica en proporciones 75/25 y 50/50 (sigladas como BX75 y BX50, respectivamente), que previamente fueron molidas y tamizadas por un tamiz de 100 µm. La bauxita procede de un yacimiento ubicado en la sierra de San Mamet (Lleida) en el que las bauxitas se disponen sobre un paleokarst que afecta al Jurásico (Molina et al., 1994). La arcilla illítico-caolinítica pertenece a la Formación Escucha de edad Cretácico Inferior (Bauluz et al., 2008) y que aflora en la Cordillera Ibérica, en el área de Utrillas (Teruel). Las probetas fueron cocidas a 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1270°C en condiciones oxidantes con un incremento de temperatura de 200°C/h y el máximo térmico se mantuvo durante 2h. Se calculó su densidad a partir de la masa y el volumen y la contracción lineal midiendo el diámetro antes y después de la cocción. Se analizó el color con un espectrofotómetro portátil X·Rite, modelo Ci6X y la porosidad mediante un ensayo porosimétrico con helio.

Se determinó de forma cualitativa la mineralogía por difracción de rayos-X (XRD) y, posteriormente, se realizó una semicuantificación mineral utilizando valores de poderes reflectantes de la literatura. Se elaboraron láminas delgadopulidas de las probetas cocidas que fueron analizadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para caracterizar la textura a una mayor resolución y analizar la composición química de las fases presentes.

RESULTADOS Y DISCUSION.

La muestra BX100 en crudo contiene principalmente bohemita (62%), caolinita (25%), hematites (9%) y proporciones menores de anatasa y rutilo (<5%) mientras que la arcilla illítico-caolinítica está formada por illita (39%), cuarzo (32%), caolinita (23%) y proporciones menores de ortosa y albita (<5%). En la figura 1 se muestran los porcentajes obtenidos de la semicuantificación para cada fase mineral en las probetas en crudo y cocidas.

Caolinita, illita y bohemita, presentes en las muestras en crudo, no se detectan a 1000°C por lo que son las fases menos estables durante el proceso cerámico, seguramente debido a procesos de deshidroxilación. El contenido en cuarzo y hematites aumentan a 1000°C, pero después disminuye. A partir de 1000°C se forman mullita, corindón, gamma-alumina (no cuantificada) ilmenita, cristobalita y fase amorfa, lo que implica el desarrollo de un proceso de

fusión. El contenido en mullita aumenta con la temperatura y el de corindón aumenta hasta 1100°C y posteriormente disminuye.



Fig 1. Semicuantificación mineral de todas las probetas en crudo y cocidas a las distintas temperaturas.

En los resultados de FESEM se observa que, a 1000°C, en todas las muestras todavía se diferencian fragmentos de la roca original y agregados de aluminosilicatos con morfologías de caolinita que podrían ser metacaolinitas (Aras, 2004), ya que por XRD no se ha detectado caolinita a esta temperatura. Hematites, rutilo e ilmenita están tanto diseminados por las muestras como formando agregados irregulares (con tamaños superiores a 10 µm). A 1200-1270°C la textura de las muestras es mucho más homogénea, posiblemente debido al proceso de vitrificación. Se reconocen cristales aciculares y prismáticos de mullita de tamaño nanométrico inmersos en la fase vítrea y fragmentos de cuarzo con bordes de reacción. A estas temperaturas, hematites rutilo e ilmenita no están diseminados, sino que se concentran en diferentes zonas de las muestras y forman agregados.

El color de las muestras, crudas y cocidas, se va modificando con el proceso cerámico, pasando de colores marrones anaranjados a marrones-grises. La densidad y la contracción lineal presentan la misma tendencia, aumentan con la temperatura y disminuyen a 1270°C. La porosidad disminuye con la temperatura, especialmente en las muestras BX50 y BX100.

CONCLUSIONES

Con el proceso de cocción se produce la desestabilización total o parcial de las fases presentes en las muestras en crudo y la subsiguiente formación de nuevas fases (mullita, corindón, ilmenita, cristobalita y fase vítrea). La desestabilización de caolinita, illita y bohemita debida a la pérdida de grupos OH, causada por los procesos de deshidroxilación, podría ser la responsable del aumento en la densidad y la contracción lineal de las muestras. Además, con la temperatura, hematites rutilo e ilmenita pasan de estar diseminados a formar agregados, lo que podría estar condicionando el color de las probetas cerámicas de naranja a gris. La textura de las muestras se homogeneiza con el progreso del proceso cerámico debido a la vitrificación y a la subsiguiente cristalización de mullita. La fase vítrea formada durante la cocción posiblemente rellenaría los poros de las probetas, dando lugar a una disminución en la porosidad con la temperatura.

REFERENCIAS

www.semineral.es

- Aras, A. (2004): The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. Appl. Clay. Sci., 24, 257-269. DOI: 10.1016/j.clay.2003.08.012
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A. & González López, M. (2008): Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Miner., 43, 459-475. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.3.10
- Laita, E. & Bauluz, B. (2018): Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing. Appl. Clay Sci., **152**, 284-194. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.025
- Molina, J.M., Ruiz-Ortiz, P.A., Vera, J.A. y Calonge, A. (1994): Bauxitas kársticas de la sierra de Boada (Sierras Marginales surpirenaicas, Alós de Balaguer, Lleida). Geogaceta, **16**, 148-150.

Estudio mineralógico y textural de paleosuelos de la Formación Torrelapaja (Hauteriviense superior-Barremiense, Cuenca de Cameros, Zaragoza)

Elisa Laita (1*), Blanca Bauluz (1), Marcos Aurell (1), Beatriz Bádenas (1), Alfonso Yuste (1)

(1) IUCA, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza (España). * corresponding author: <u>laita@unizar.es</u>

Palabras Clave: Paleosuelos, Caolinita, Pisoides. Key Words: Paleosoils, Kaolinite, Pisoids.

INTRODUCCIÓN

La Formación Torrelapaja (Hauteriviense superior-Barremiense) es una unidad continental que incluye lutitas, margas, calizas, areniscas y conglomerados, que se reconoce en el denominado surco de Bigornia, en el borde sureste de la Cuenca de Cameros. Esta cuenca se formó durante la etapa de rift del Jurásico Superior-Cretácico Inferior. De particular interés es la parte inferior de la Formación Torrelapaja, dominada por lutitas y margas con pisoides ferruginosos, que indica el desarrollo de suelos lateríticos.

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos del estudio mineralógico y textural de los niveles lutíticos y margosos de la Formación Torrelapaja en el surco de Bigornia, en concreto en los afloramientos del entorno de las localidades de Torrelapaja y Berdejo (Zaragoza, España), con el objeto de interpretar el origen de los paleosuelos.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se realizaron tres perfiles estratigráficos, dos de ellos abarcando la formación completa (perfiles VJ y LC; de en torno a 80 y 70 m de potencia) y el tercero los 10 primeros metros de la unidad (perfil VJPD). Los niveles de lutitas y margas tienen entre 0,5 y 6 m de espesor y presentan tonos desde rojizos a ocres y violáceos, y ocasionalmente grises. Independientemente de la litología y del color, algunos de estos niveles contienen pisoides ferruginosos oscuros y compactos, con tamaños de 0,1 a 1 cm y morfologías esféricas o elipsoidales.

Se tomaron muestras tanto de las lutitas y margas (38 muestras) como de los pisoides (6 muestras). Para determinar las fases minerales, se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX) de la muestra total y de la fracción inferior a 2 µm (secada al aire y solvatada con etilenglicol a 60°C durante 48 h). Una vez conocidas las fases minerales, se realizó una semicuantificación mineral utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965). Posteriormente, 7 láminas delgado-pulidas de las muestras fueron analizadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizando imágenes de electrones retrodispersados (AsB: angular selective backscattered y EsB: energy selective backscattered) y análisis puntuales de tipo EDS. Las imágenes y los análisis químicos permitieron caracterizar la textura de las muestras a una mayor resolución y analizar la composición química de las fases minerales presentes.

RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio por DRX junto con el estudio microscópico indica que los niveles lutítico-margosos en los tres perfiles estudiados están formados principalmente por calcita (con un mayor contenido en VJPD y VJ), cuarzo (con un mayor contenido en LC), arcillas, óxidos y oxihidróxidos de hierro o aluminio y proporciones muy bajas de feldespato potásico y plagioclasa. Entre los óxidos, oxihidróxidos se han identificado hematites, goethita, anatasa, rutilo, ilmenita y diásporo. El contenido en calcita disminuye hacia techo de la unidad mientras que el de cuarzo, arcillas y óxidos y oxihidróxidos permanece más o menos constante. Respecto a los minerales de la arcilla, se han identificado caolinita, illita y ocasionalmente clorita (únicamente en VJ). El mineral de la arcilla dominante en la base de las series es la caolinita, cuyo contenido disminuye hacia el techo, coincidiendo con un aumento en el contenido en illita. Los pisoides están formados principalmente por caolinita y cuarzo, junto con proporciones variables de

óxidos y oxihidróxidos, entre los que se diferencian hematites, goethita, rutilo, anatasa, ilmenita y diásporo, y proporciones muy bajas de feldespato potásico y plagioclasa.

El estudio por microscopía electrónica indica que la matriz de los niveles lutítico-margosos está formada por arcillas y óxidos de hierro y/o titanio. La caolinita se presenta principalmente con morfologías platiformes sin orientación preferente y con tamaños nanométricos, así como formando agregados más grandes de tipo "book" y agregados vermiculares con longitudes entre 1 y 5 μ m (Fig. 1a), indicando que es autigénica y se formó durante el proceso de edafización. La illita se presenta frecuentemente con morfologías irregulares y con sus láminas separadas (Fig. 1b). También se distinguen fragmentos de cuarzo (10-200 μ m) y calcita microesparítica, que se encuentra tanto cementando la matriz (Fig. 1a), como rellenando poros (Fig. 1b).

Los pisoides presentan un núcleo rodeado de una corteza con varias láminas concéntricas. Tanto el núcleo como las láminas están formados por óxidos de hierro y/o titanio con contenidos variables de caolinita con morfologías platiformes o formando agregados de tipo "book" similares a las de la matriz los niveles lutítico-margosos (Fig. 1c). En algunos casos, el núcleo y las láminas han sido reemplazadas parcialmente por calcita (Fig. 1d).



Fig 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras: a) agregados de caolinita de tipo "book" en la matriz de los niveles lutítico-margosos, b) illita con morfologías irregulares en la matriz de los niveles lutítico-margosos, c) caolinita y hematites en el núcleo de un pisoide y d) calcita rellenando las grietas de un pisoide (d). Cal=calcita, Kln=caolinita, Ilt=illita, Hem=hematites.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las morfologías platiformes y la presencia de agregados tipo "book" y vermiculares de caolinita y la mineralogía y textura de los pisoides sugiere que se habrían formado *in-situ* durante el proceso edáfico. Por tanto, estos datos indican que se trata de suelos lateríticos formados en condiciones climáticas cálidas y muy húmedas, de tipo tropical. El mayor contenido en caolinita en la parte inferior de los perfiles estudiados indica una mayor intensidad de los procesos edáficos debido a una meteorización química más intensa, que favorece la formación de este mineral. Las morfologías más irregulares y las láminas separadas de la illita presente en los niveles estudiados indicarían un origen probablemente detrítico. La calcita microesparítica que se presenta tanto rellenando poros y/o cementando la matriz de los niveles lutítico-margosos, como reemplazando parte de algunos pisoides tendría probablemente un origen diagenético y posterior al desarrollo del suelo, si bien este proceso de cementación no afectó a la conservación de las morfologías de los cristales de caolinita desarrollos en paleosuelos.

- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. Geol. Soc. Am. Bull, **76**, 803-832.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. USGS Professional Paper, **391-C**, 31.

Influencia de las impurezas en el análisis cristaloquímico de esmectitas.

Adrián Lorenzo (1*), Andrea García-Vicente (1), Juan Morales (1), Emilia García-Romero (2, 3) y Mercedes Suárez Barrios (1).

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España).

(2) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 28040, Madrid (España).

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

* Corresponding author: adrianlorenzo@usal.es

Palabras Clave: Esmectita, Fórmula estructural, Análisis químico. Key Words: Smectite, Structural formula, Chemical analysis.

INTRODUCCIÓN

Una esmectita es un filosilicato 2:1 laminar caracterizado por tener una carga laminar que va desde -0.4 hasta -1.2 por celda unidad y está compensada con la presencia de cationes hidratados en la interlámina. Los parámetros cristaloquímicos (carga neta de la lámina, localización de la carga y carácter di o trioctaédrico) se obtienen a través de las fórmulas estructurales, pudiendo así clasificar la esmectita. El dato de partida con el cual se obtienen las fórmulas estructurales es la composición química de las esmectitas. Hay distintos métodos de obtención de la fórmula estructural de las esmectitas que permiten distintas aproximaciones, siendo prácticamente imposible conocer la fórmula real, ya que influyen factores como la presencia de impurezas, estado de oxidación de algunos cationes, posibilidad de que un determinado catión ocupe dos tipos de posiciones estructurales diferentes, y la existencia de F sustituyendo a grupos OH⁻ en la capa octaédrica, entre otros (García-Romero et al., 2021). En este trabajo, se han calculado las fórmulas estructurales de 4 esmectitas, obteniendo la composición química mediante dos métodos diferentes, con el fin de analizar la viabilidad del cálculo de las fórmulas estructurales, a partir de análisis químico convencional en muestras de muy alta pureza y relacionarlo con resultados de espectroscopía. Este trabajo de caracterización cristaloquímica de detalle se enmarca en un proyecto cuya finalidad es desarrollar un método de cuantificación mineralógica mediante espectroscopía VNIR-SWIR (visible e infrarrojo cercano y de onda corta).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este trabajo, se han seleccionado 4 muestras: COU (V) procedente de Washington (EEUU), PUT procedente de Cerdeña (Italia), R4 procedente de Toledo (España) y SAN procedente de Arizona (EEUU). La caracterización mineralógica de las muestras se ha llevado a cabo mediante difracción de Rayos-X (DRX) y espectroscopía VNIR-SWIR. El difractómetro de polvo utilizado fue un Bruker D8 Advance ECO equipado con un detector LYNXEYE SSD160 de alta resolución. El estudio de espectroscopía se hizo con un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Standard-Res. La composición química de elementos mayores se ha obtenido mediante análisis químico de roca total en el Activation Laboratories Ltd en Ontario (Canadá) utilizando FUS-ICP y mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio JEOL 1400, con un sistema de micro-análisis acoplado (AEM), en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica Luís Bru.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mineralógica mediante DRX refleja que las muestras son bentonitas de muy alta pureza, compuestas mayoritariamente por minerales del grupo de las esmectitas, junto con pequeñas impurezas de cuarzo y feldespatos. Los valores de la reflexión 060 indican que la esmectita de la muestra R4 es trioctaédrica, mientras que el resto son dioctaédricas. Los espectros VNIR-SWIR presentan rasgos de absorción intensos y asimétricos en longitudes de onda de 1410 nm y 1910 nm relacionados con combinaciones de los modos de vibración del H₂O, así como picos característicos de los enlaces M-OH a mayores valores de longitud de onda (Bishop et al., 2008).

A partir de los porcentajes de los óxidos de los elementos mayores obtenidos en el análisis químico de roca total y en el micro-análisis químico puntual, se han calculado las fórmulas estructurales. Las calculadas a partir de datos obtenidos mediante análisis químico de roca total están influidas por la presencia de impurezas en la muestra. En general, tienen una mayor cantidad de Si, Al octaédrico y cationes interlaminares debido a la presencia de pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos, así como un menor contenido de Mg, frente a las calculadas a partir de datos obtenidos mediante AEM. Estas diferencias modifican los parámetros cristaloquímicos obtenidos de las fórmulas estructurales calculadas para las esmectitas, hasta tal punto que una misma muestra tiene una clasificación diferente dependiendo del método.

En la Tabla 1 se recogen las correlaciones entre los contenidos de los óxidos de los cationes octaédricos y las intensidades relativas de los picos principales de la 2ª derivada de los espectros VNIR-SWIR localizados en los determinados intervalos de longitudes de onda. Se definieron intervalos estrechos de longitudes de onda, por ejemplo, las siglas RA_1411_1417 indican que las 4 muestras presentan un rasgo de absorción cuyo valor máximo está entre 1411 nm y 1417 nm. Observamos como los valores de las correlaciones varían dependiendo del método de análisis, debido a las impurezas que pueden crear rasgos de absorción propios o modificar la intensidad de los de las esmectitas.

Análisis	químico	RA_1465_1467	RA_1901_1906	RA_2205_2214	RA_2243_2247	RA_2288_2293
Al ₂ O ₃	С. Р.	-,786	-,426	-,434	,001	,305
	S. b.	,214	,574	,566	,999	,695
MgO	С. Р.	,280	,616	,844	-,520	-,674
	S. b.	,720	,384	,156	,480	,326
Fe Total	С. Р.	,483	-,492	-,780	,693	,712
	S b	517	508	220	307	288

AF	EM	RA_1465_1467	RA_1901_1906	RA_2205_2214	RA_2243_2247	RA_2288_2293
Al ₂ O ₃	С. Р.	-,818	-,393	-,376	-,057	,255
	S. b.	,182	,607	,624	,943	,745
MgO	С. Р.	,262	,622	,854	-,530	-,685
	S. b.	,738	,378	,146	,470	,315
Fe Total	С. Р.	,554	-,405	-,722	,750	,640
	S. b.	,446	,595	,278	,250	,360

 Tabla 1. Correlaciones entre cationes octaédricos y rasgos de absorción más importantes (intensidades relativas de la 2ª derivada de los espectros).

 C. P.: Correlación de Pearson, S. b.: Significación bilateral.

CONCLUSIONES

Las muestras estudiadas son bentonitas de muy alta pureza compuestas en su gran mayoría por esmectitas e impurezas de cuarzo y feldespatos. Las fórmulas estructurales obtenidas por ambos métodos presentan variaciones debido a la influencia de las impurezas, llegando incluso a cambiar la clasificación debido a diferencias en la carga de la lámina y en la distribución de la carga. Las correlaciones significativas entre los cationes octaédricos y las intensidades de los picos de la segunda derivada de los espectros VNIR-SWIR varían dependiendo del método de análisis utilizado, siendo mejores los coeficientes de correlación y la significación bilateral cuando se utilizan los datos de análisis puntual. No obstante, los coeficientes de correlación correspondientes a los datos del análisis químico convencional son lo suficientemente altos como para validar su uso en la interpretación de los resultados de espectroscopía.

- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J. (2008): Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. Clay Miner., **43**, 35–54. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.1.03.
- García-Romero, E., Lorenzo, A., García-Vicente, A., Morales, J., García-Rivas, J., Suárez, M. (2021): On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of the exchangeable cations. J. Appl. Crystallogr., 54, 251–262. DOI: 10.1107/S1600576720016040.

Evidencias de contaminación por mercurio en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

Antonio Medina Ruiz (1*), Juan Jiménez-Millán (1), Isabel Abad (1), Rosario Jiménez-Espinosa (1)

(1) Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España) * corresponding author: <u>medina@ujaen.es</u>

Palabras Clave: Mercurio, Contaminación. Key Words: Mercury, Contamination.

INTRODUCCIÓN

Los humedales salinos son sistemas complejos y dinámicos en los cuales los procesos físicos y biogeoquímicos regulan la evolución química del sedimento, de la lámina de agua, del agua subterránea y de los organismos que habitan en él. Los humedales salinos que se encuentran en el extremo oriental de la Depresión del Guadalquivir son receptores naturales de contaminantes como consecuencia de la fuerte presión agrícola del cultivo del olivar. Algunas de estas alteraciones fisicoquímicas de las condiciones ambientales pueden promover determinados procesos en el comportamiento del sistema, como la captación, degradación y transformación de contaminantes en el sedimento desde la lámina de agua, o por el contrario motivar su liberación hasta esta misma.

El mercurio es un contaminante a nivel global con una gran persistencia y toxicidad que supone una gran amenaza ecológica para los humanos y la naturaleza, en general. Los humedales, debido a su riqueza en carbono y ácidos húmicos, tienden a formar complejos estables de mercurio y favorecen la metilación del mercurio de forma biológica (Ning, et al., 2021). Una de las fuentes de contaminación por mercurio son los fungicidas que lo han incluido en su formulación durante muchos años (Turull, et al., 2018), además de otras fuentes de origen antropogénico como pueden ser pinturas, pilas y baterías, amalgamas dentales, termómetros, etc. La presente comunicación revela la presencia de nanopartículas de mercurio en los sedimentos de Laguna Honda (provincia de Jaén) y analiza la función reguladora de la contaminación de los sedimentos ricos en materia orgánica de estos ambientes. Se trata de un sistema morfogenético kárstico formado por disolución de evaporitas, alimentación hídrica de aguas subterráneas y superficiales. La mineralización de sus aguas puede alcanzar concentraciones hipersalinas (70 g/l en estiaje, dato obtenido in situ con medidor multiparamétrico HANNA Instruments HI9829 equipado con sensor de conductividad eléctrica HI7609829-3).

RESULTADOS

Los sedimentos de Laguna Honda son microlaminados con abundantes restos vegetales y están formados mayoritariamente por cuarzo, calcita, dolomita, illita y clorita, cantidades significativas de yeso, halita y feldespatos y menores de pirita, barita, hematites, zircón, rutilo e ilmenita (Medina Ruiz et al., 2019). Los datos obtenidos en el campo nos indican un pH de 7,8 y un potencial redox con un valor de Eh = -31 mV del sedimento. Los análisis de carbono orgánico total revelaron un porcentaje que oscila entre 1,5% y 2,5% en superficie, disminuyendo hasta valores en torno a 0,8 % a 10 cm de profundidad.

El análisis de los sedimentos de Laguna Honda mediante microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) reveló la presencia de nanopartículas dispersas de sulfuros de mercurio (HgS) en el sedimento (Figura 1A y E), normalmente sobre la superficie de las arcillas o sobre fragmentos de materia orgánica (Figuras 1B y 1C). Las partículas más pequeñas (\approx 5 nm) desarrollan agregados irregulares de hasta 80 nm de tendencia dendrítica en los bordes (Figura 1D).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las condiciones redox de los sedimentos en ambientes continentales están frecuentemente condicionadas por la acumulación de materia orgánica y juegan un papel determinante en la movilidad de las nanopartículas metálicas.

En condiciones subóxicas y anóxicas, la elevada afinidad por el S de muchos de los metales que se utilizan en tratamientos agrícolas (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg...) condiciona que el comportamiento de los metales en los sedimentos contaminados ricos en materia orgánica esté controlado por procesos de precipitación de sulfuros, habitualmente de tamaño nanométrico, que se convierten en auténticos sumideros de los nanomateriales contaminantes (Wolfenden et al. 2005). A pesar de la abundancia de materia orgánica en los sedimentos estudiados y la tendencia del Hg a formar complejos orgánicos solubles con la materia orgánica, los datos de HRTEM muestran que en las condiciones anóxicas de la Laguna Honda, la reducción de los sulfatos del medio acuoso propició la presencia de iones S⁻² que tienden a unirse al ión Hg²⁺ para formar sulfuros de tipo cinabrio.

Por tanto, los sedimentos de Laguna Honda se comportan como un reservorio de este contaminante, evitando su difusión y extensión a través de la lámina de agua debido a las condiciones que aparecen en la misma y, evitando de esta forma, que pase a formar parte de los organismos que habitan en la laguna. No obstante, debido a los diferentes ciclos estacionales que se producen en el humedal, podría darse la transformación de este contaminante hacia sus diferentes formas aumentando su biodisponibilidad.



Figura 1. Nanopartículas de HgS en sedimentos de ambientes lacustres del extremos oriental de la Depresión del Guadalquivir, Imágenes de HRTEM (A, B, C, D) y análisis AEM-EDX (E) de sedimentos del humedal salino de Laguna Honda. Kln: caolinita; NP-HgS: nanopartículas de sulfuro de mercurio; MO: materia orgánica.

- Medina Ruiz, A., Jiménez-Millán, J., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R. (2019). Registro de eventos contaminantes en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España). Macla, 24.
- Ning, Yongqiang; Liu, jinling; Huang, Xianyu; Wang, Pengcong; Yang, Shaochen; Bi, Xiangyang, Yang, Xiaonjing; Mo, Jiayong. (2021): Geochemical cycle of mercury associated with wet deposition and inflows in a subalpine wetland. Ecotoxicol. Environ. Saf. 208, 111507.
- Turull, M., Komarova, T., Noller, B., Fontàs, C. & Díez, S. (2018): Evaluation of mercury in a freshwater environment impacted by an organomercury fungicide using diffusive gradient in thin films. Sci. Total Environ. 621, 1475–1484.
- Wolfenden S, Charnock JM, Hilton J, Livens FR, Vaughan DJ (2005) Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6644–6648.

Los lamprófidos de Les Guilleries: último pulso ígneo Varisco en los Catalánides

Esteban Mellado Ilabaca (1*), Mercè Corbella (1)

(1) Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (España). * corresponding author: <u>esteban.mellado@e-campus.uab.cat</u>

Palabras Clave: Varisco, lamprófido, appinita. Key Words: Variscan, lamprophyre, appinite.

INTRODUCCIÓN

Los diques máficos son uno de los principales canales de magma desde su fuente en el manto o corteza inferior hasta la corteza superior. Por ello, pueden registrar la naturaleza del magma parental, la localización del reservorio magmático, los mecanismos de emplazamiento o las condiciones de paleoesfuerzos (Srivastava et al., 2019). En el cinturón varisco de Europa, redes de diques máficos están relacionados con la fragmentación del orógeno principalmente durante Carbonífero Superior - Pérmico Superior, con una signatura geoquímica que varía diacrónicamente en distintas localidades de calcoalcalina a alcalina (Cortesogno et al., 1998). Ambos magmatismos incluyen variedades potásicas, lamprófidos de tipo espesartita, vosgesita, kersantita y minette, el primero, o camptonitas el segundo. Los diques calcoalcalinos se interpretan formados por descompresión en el manto litosférico subcontinental enriquecido por metasomatismo en zonas de suprasubducción con bajo grado de fusión parcial, y que puede diferenciarse durante el ascenso y emplazarse a diferentes niveles corticales (Seifert, 2008; Soder, 2017). Los lamprófidos alcalinos muestran signaturas geoquímicas de magmatismo OIB que sugiere una naturaleza anorogénica, sin contribución cortical, y evidencian un adelgazamiento de la litósfera producido por la invasión de fundidos astenosféricos relacionados al término del ciclo supercontinental Varisco (Orejana et al., 2008).

En las Cordilleras Costero Catalanas o Catalánides, que conforman el domino más nororiental del cinturón varisco de la península ibérica, afloran diferentes conjuntos de diques de lamprófidos, tanto de carácter calco-alcalino como alcalino. El objeto de este estudio son los diques de lámprofidos del macizo de Les Guilleries, y que han sido datados entre 262 ± 7 Ma y 255 ± 17 Ma. Estos diques están relacionados con los que afloran la localidad de Aiguablava, en la Costa Brava, a unos 50 km al E, donde se encuentran lamprófidos de afinidad calco-alcalina de edad interpretada como Pérmica (Losantos et al., 2000) cortados por otros de afinidad alcalina de edad Cretácica (Ubide, 2013).

PETROGRAFÍA Y GEOQUÍMICA

Los diques son predominantemente verticales, de potencia decimétrica a métrica y longitud decamétrica y orientación E-O. Están encajados en leucogranitos, granodioritas, cuarzo-monzonitas, pegmatitas y metasedimentos paleozoicos. Los lamprófidos presentan una textura porfídica fina, con fenocristales verdes y sulfuros milimétricos. Los fenocristales primarios corresponden a hornblenda-actinolita (con núcleos enriquecidos levemente en titanio, sodio y potasio) y probablemente flogopitas y piroxenos que están completamente alterados. Se observan también plagioclasas sericitizadas y albitizadas, con inclusiones de hematites. En la matriz se aprecian anfíboles, clorita, anortita, feldespato potásico, albita, así como titanita, calcita, ilmentita, allanita, fluorapatito, zircón, espinela, pirita y calcopirita. Los minerales secundarios corresponden a clorita, epidota, albita, calcita, titanita y rutilo.

Todos los diques muestran un alto contenido en MgO y abundancia de volátiles. Esto, junto con el patrón de tierras raras similar al cortical, indican que los diques corresponden a lamprófidos calcoalcalinos, predominantemente espesartitas. Asimismo, el enriquecimiento en LILE, HFSE y tierras raras, así como la relación isotópica de Sr y Nd, son consistentes con un origen mantélico de una litosfera subcontinental enriquecida.

Las concentraciones de elementos mayores y trazas son similares a las de las espesartitas de Aiguablava, aunque las de Les Guilleries están más enriquecidas en la mayoría de HFSE y tierras raras. Por otro lado, al comparar con diques máficos enriquecidos del resto de Europa occidental, se observa una tendencia en la cual los lamprófidos de Les Guilleries junto a las espesartitas de Aiguablava y los diques basáltico-andesíticos en Sardinia, presentan menores enriquecimientos en LILE, HFSE y tierras raras, pero con mayor Sr radiogénico en general, indicando un origen común con características específicas.

La variación sistemática de Na₂O con SiO₂, K₂O y CaO, así como con Ba, Rb, Cs, Pb, Sr, Tl y Zn concuerda con una alteración por albitización adicional a los procesos de autometasomatismo comunes en lamprófidos. La remobilización por procesos hidrotermales de estos elementos también se ha observado en granitoides variscos de otras áreas de los Catalánides.

EDAD Y DISCUSIÓN

La carencia de fenocristales inalterados de anfíboles o micas, la escasez de zircones y la alteración y tamaño de allanitas, ha llevado a utilizar titanita como mineral de datación. Las edades obtenidas son el promedio de las obtenidas en diferentes cristales de titanita. Las edades provienen de los diques menos alterados, con edad de concordia del diagrama Tera-Wasserburg de 262 ± 7 Ma, Pérmico Medio a Superior. El dique más alterado proporciona una edad de concordia de 255 ± 17 Ma, Pérmico Superior a Triásico. Esta edad es consistente con las relaciones de campo observadas.

Anfíbol, flogopita, ilmenita, allanita y apatito son también los minerales principales de las hornblenditas, gabros y dioritas de los complejos ultramáficos presentes en el Batolito Catalán Costero, con edades entre 324 ± 3 y 269 ± 4 Ma (Martínez et al., 2008; Galán et al., 2017). Esta asociación mineralógica es similar a la de la serie de las appinitas (Galán et al., 2017). Aunque no se han estudiado detalladamente las relaciones genéticas entre los distintos plutones calcoalcalinos de los Catalánides, una compilación de datos geoquímicos muestra grandes similitudes con appinitas variscas del NO de Iberia (Castro et al., 2003). Adicionalmente, los lamprófidos de Les Guilleries muestran características similares a las descritas para los hipotéticos magmas parentales de la serie de las appinitas del NO de Iberia, es decir, magmas básicos con alto contenido en volátiles, potasio y tierras raras. Por lo tanto, se sugiere que los lamprófidos de Les Guilleries representan la composición más cercana a lo que podría ser la fuente de calor y fundidos del magmatismo bimodal post-colisional de los Catalánides. Las relaciones entre lamprófidos calcoalcalinos y appinitas ya han sido advertidas por otros autores (Rock, 1991).

Los datos geoquímicos y cronológicos son consistentes con una afinidad orogénica durante la transición tectónica compresiva/transpresiva del final de la orogenia varisca, a la transtensiva/extensiva post-colisional, en relación con la fragmentación de Pangea y la apertura del Neo-Tetis. Por lo tanto, los diques de lamprófido estudiados de Les Guilleries, junto con los similares de la Costa Brava, representan el pulso orogénico magmático varisco más joven, y, por lo tanto, marcan el final del magmatismo varisco en el NE de la península ibérica.

- Castro, A. et al. (2003): The appinite migmatite complex of Sanabria, NW Iberian Massif, Spain. Journal of Petrology **44**, 1309-1344.
- Cortesogno, L. et al. (1998): The post-Variscan volcanism in the Late Carboniferous-Permian sequences of Ligurian Alps, Southern Alps and Sardinia. Lithos 45, 305-328.
- Galán, G. et al. (2017): Spinels of Variscan olivine hornblendites related to the Montnegre granitoids revisited (NE Spain): petrogenetic evidence of mafic magma mixing. Geologica Acta 15, 4-5.
- Losantos, M. et al. (2000): Mapa Geològic de Catalunya 1:25.000, Palafrugell 335-1-1 (79-25). ICC (Servei Geològic de Catalunya).
- Martínez, F.J., Reche, J. y Iriondo, A. (2008): U-Pb SHRIMP-RG zircon ages of Variscan igneous rocks from the Guilleries massif (NE Iberia pre-Mesozoic basement): Geological implications. Comptes Rendus Geoscience **340**, 223-232.
- Orejana, D., Villaseca, C., Billström, K. & Paterson, B.A. (2008). Petrogenesis of Permian alkaline lamprophyres and diabases from the Spanish Central System and their geodynamic context within Western Europe. Contributions to Mineralogy and Petrology **156**, 477-500.
- Rock, N.M.S. (1991): Lamprophyres. Blackie and Son, Glasgow and London Ltd., 285.
- Seifert, T. (2008): Metallogeny and Petrogenesis of Lamprophyres in the Mid-European Variscides. Amsterdam, Netherlands. IOS Press BV.
- Soder, C. (2017): Geochemistry and petrology of lamprophyres from the Hellenides and the European Variscides. DOI: 10.11588/heidok.00023679.
- Srivastava, R.K. et al. (2019): Precambrian mafic dyke swarms in the Singhbhum craton (eastern India) and their links with dyke swarms of the eastern Dharwar craton (southern India). Precambrian Res. **329**, 5-17.
- Ubide, T. (2013): The Cretaceous alkaline magmatism in northeast Iberia: igneous processes and geodynamic implications. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza.

Caracterización mediante TEM de los materiales del sitio arqueológico de Kınık Höyük, Capadocia meridional (Turquía): conclusiones sobre su construcción y preservación.

Paula Nieto Chacón (1*), Nicolás Velilla Sánchez (2), Massimo Setti (3), Anna Arizzi (2), Giuseppe Cultrone (2).

(1) Departamento de Medioambiente, CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

(3) Dipartimento di Scienze della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Pavia, 27100, Pavia (Italia)

* corresponding author: <u>paul.nch@gmail.com</u>

Palabras Clave: Kınık Höyük, investigación arqueológica, arenas volcánicas, mineralogía. Key Words: Kınık Höyük, Archaeological Research, volcanic sands, mineralogy.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se ha realizado el estudio de los materiales de construcción del vacimiento arqueológico de Kinik Höyük, situado en la provincia de Niğde (Capadocia meridional, Turquía), una zona muy importante desde el punto de vista histórico, arqueológico y geológico. La abundancia de materias primas y agua en la zona, así como su situación estratégica dieron lugar al desarrollo de una población en el área de estudio entre la Prehistoria y la Edad Media, alcanzando su punto de mayor esplendor entre los siglos IX y VIII a.C. (Balatti y Balza 2012). Las muestras analizadas fueron tomadas en el marco del Kınık Höyük Archaeological Project, que puso en marcha las excavaciones en el año 2011 con el fin de conservar las estructuras arquitectónicas encontradas (Cinieri et al 2016). Sobre la base de los estudios químico-mineralógicos y texturales realizados por Nieto Chacón et al. (2018) y Nieto Chacón (2019) sobre 14 muestras representativas de diferentes elementos constructivos del sitio arqueológico (seis de ellas de revestimientos, cuatro de ladrillos, una de un estrato cinerítico, otra de un terraplén y dos de la pavimentación), se ha podido establecer que todas las muestras son arenas volcánicas relativamente compactas de tamaño de grano fino (más del 80% de la muestra) con algunos granos de mayor tamaño inmersos en ellas. La matriz, bastante porosa, contiene abundante material ignimbrítico e incluye tanto granos monominerálicos (feldespato, cuarzo, mica, anfíbol, piroxeno y olivino) como fragmentos de rocas volcánicas y vidrio volcánico. Mediante XRD y SEM se identificaron también otras fases minerales como cristobalita, tridimita, veso y halita. Estos estudios previos destacaron la presencia de algunos fragmentos de roca volcánica y granos individuales de silicatos con un borde alrededor de tamaño de grano muy fino y color marrón. Algunas de ellas incluso presentan una fina capa de color blanco que se corresponde con aquellas muestras pertenecientes a revestimientos con un acabado externo (posiblemente de cal).

Este trabajo pretende ser una continuación del estudio químico-mineralógico y textural realizado anteriormente sobre los materiales del sitio arqueológico para conocer la tecnología constructiva utilizada (Nieto Chacón et al. 2018). En particular, aquí se pretende averiguar mediante investigaciones al Microscopio Electrónico a Trasmisión (TEM) si la durabilidad de estos materiales se debe a reacciones de tipo puzolánico (con formación de fases hidratadas) ocurridas a lo largo del tiempo entre silicatos y/o aluminatos reactivos y cal, como se podría deducir por la presencia de aros de reacción alrededor de algunos granos de silicatos, como por el uso de cal en algunos de los materiales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales estudiados son unas arenas de origen volcánico procedentes de los materiales aflorantes en las proximidades de yacimiento arqueológico. Para este trabajo se han seleccionado dos de ellas, una procedente de un ladrillo y otra de un revestimiento hecho a base del mortero más endurecido. Estas muestras se molieron para

producir un polvo depositado en una rejilla de Cu recubierta por una película fina de C (pasando repetidamente esta rejilla por la dispersión del polvo en alcohol) y se han estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones y análisis composicional (AEM) utilizando un equipo Titan con cañón de emisión XFEG, corrector de aberración esférica y detector HAADF, que funciona a 300 kV, con una resolución de 0,8 Å en modo TEM y 2 Å en modo STEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante TEM se ha investigado la posible existencia de fases amorfas/nanocristalinas de silicatos cálcicos hidratados (CSH), ya que no ha sido posible confirmar su presencia con otras técnicas y podrían jugar un papel importante en el estado de conservación del yacimiento de Kinik Höyük. Se han identificado los siguientes minerales de la arcilla: montmorillonita (típica de alteración de materiales ferromagnesianos y cuyo origen más frecuente es el vidrio volcánico, Chamley 1989), y en menor proporción caolinita e ilita. La muestra de ladrillo tiene un contenido mayor en arcillas que la muestra del revestimiento, que es más rica en carbonatos. Además de los filosilicatos, se han observado partículas de morfología granular que difieren de los filosilicatos. A partir de los espectros de EDX y de la difracción de electrones realizados sobre un área seleccionada (SAED) de estas partículas de aspecto grumoso o granular se han identificado fases amorfas de sílice, correspondientes a las primeras fases de alteración del vidrio volcánico (ópalo A). También se han identificado en TEM cristobalita y tridimita (ópalo CT), que corresponden con las primeras fases cristalinas que empiezan a formarse a partir del vidrio volcánico. Estas fases de alteración del vidrio volcánico se producen debido a su tendencia a evolucionar a fases más estables en la naturaleza. Sin embargo, al igual que con las otras técnicas anteriormente empleadas, no se han encontrado mediante TEM las fases amorfas/nanocristalinas de silicatos cálcicos (tipo CSH). Esto descartaría que la supervivencia del sitio arqueológico durante miles de años se haya debido a un posible carácter hidráulico de los materiales que lo componen.

CONCLUSIONES

A partir de la caracterización químico-mineralógica y textural sobre los materiales del sitio arqueológico de Kinik Höyük, y sobre la base de las nuevas investigaciones llevadas a cabo mediante TEM, se puede confirmar que la construcción del asentamiento arqueológico de Kinik Höyük ha sido realizada esencialmente con los mismos materiales del entorno geológico, sin ser sometidos a ningún tipo de transformación, a excepción de algunos revestimientos y pavimentos que presentan un acabado de cal. La preservación a lo largo del tiempo del yacimiento posiblemente sea debida a la realización de reparaciones o reconstrucciones mientras estuvo ocupado el asentamiento y a haber estado enterrado manteniendo así unas condiciones de temperatura y humedad constantes y al resguardo de los agentes meteorológicos.

- Balatti, S. y Balza, M.E. (2012): Kınık Höyük and Southern Cappadocia (Turkey): Geo-archaeological activities, landscapes and social spaces. En: Social and Environmental Space, Volumen 3, (R. Hofmann, F.K. Moetz y J. Müller, eds). R. Habelt, Bonn, 93-104.
- Cinieri, V., Morandotti, M., Setti, M. y Zamperini E. (2016): Analisi e conservazione del patrimonio archeologico di Kınık Höyük. En: Congreso REUSO, Pavia: 392-399.
- Chamley, H. (1989): Clay sedimentology. Springer, Berlin, 623 pp.
- Nieto Chacón, P., Arizzi, A., Setti, M., Bandín Martínez, D., Cultrone, G. (2018) Uso combinado de técnicas de análisis para la caracterización mineralógica y textural de materiales arqueológicos del sur de Capadocia (Turquía). Macla 23, pp. 00-00.
- Nieto Chacón, P. (2019) El sitio arqueológico de Kınık Höyük, Capadocia meridional (Turquía). Aspectos históricos y constructivos. Caracterización de materiales. Trabajo de Fin de Máster. Universidad de Granada. 67 p.

Interacción de cemento Portland con Drenaje Ácido de Mina (AMD) de Peña del Hierro

Paloma Pérez Hueros (1*), Jordi Cama (1), Josep M. Soler (1)

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDEA), CSIC, Jordi Girona 18, 08028 Barcelona * corresponding author: paloma.perez@idaea.csic.es

Palabras Clave: Drenaje Ácido de Mina (AMD), Cemento Portland, Interacción, Sulfuros. Key Words: Mine Acid Drain (AMD), Portland cement, Interaction, Sulfides.

INTRODUCCIÓN

Dentro del marco de descontaminación de aguas de los ríos Odiel y Tinto (provincia de Huelva), en el Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras (BOJA, 2011) se propone la utilización de sistemas de tratamiento pasivos basados en la tecnología Sustrato-Alcalino-Disperso (DAS). En la actualidad, hay un tratamiento de tipo DAS que se está desarrollando en el AMD procedente de Mina Esperanza (Orden et al., 2021).

En este estudio, se ha caracterizado el estado del hormigón de los distintos componentes de la planta de tratamiento DAS de Mina Esperanza (e.g., cascadas de aireación, tanques de tratamiento, canales de conducción; Fig. 1a) en contacto con AMD. Además, se va a cuantificar a escala de campo y a escala de laboratorio la posible alteración del hormigón y a interpretar cuantitativamente los procesos geoquímicos (tasas de reacción, y cambios de porosidad y permeabilidad) utilizando modelos de transporte reactivo.



Fig. 1. Fotografía de: (a) Mina Esperanza (sistema de tratamiento pasivo DAS: cascada de aireación, balsa de decantación y tanque de tratamiento) y (b) AMD procedente de Peña del Hierro (Río Tinto).

En estas condiciones, la interacción del AMD (pH = 1.8-3 y altas concentraciones de SO_4^{2-} , Fe (Fe³⁺ y Fe²⁺) y otros metales (Al, Cd, Co, Cu, Ni, Pb y Zn) y metaloides (As)) con el cemento Portland hidratado y la grava del hormigón de las infraestructuras de las plantas de tratamiento DAS puede producir alteraciones mineralógicas en el cemento. Como resultado, tales alteraciones pueden afectar directamente y de manera desigual a la estructura del hormigón, a su durabilidad y estabilidad y por consiguiente al ciclo de vida de las infraestructuras (balsas de decantación, canales de conducción y de aireación de agua, diques de contención, galerías y otras necesarias en sistemas de tratamiento pasivos).

En esta comunicación, se presentan los resultados obtenidos en dos experimentos de laboratorio en los que un mortero (cemento Portland hidratado y arena) ha interaccionado con el AMD de Peña del Hierro (Fig. 1b).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha recogido AMD del distrito minero de Mina Peña del Hierro, localizada en la cuenca del río Tinto. Se han llevado a cabo dos experimentos de flujo continuo donde el AMD de Peña del Hierro (pH = 1.83, [Fe(III)] = 18386 ppm y [SO_{4^2}] = 114322 ppm) ha interaccionado con un mortero formado por cemento Portland hidratado y arena (Fig. 2a). Se ha realizado una columna con fragmentos de mortero de 1-2 mm (Fig. 2b) y una celda donde una cara de un cubo de mortero ha interaccionado con el AMD (Fig. 2c). La duración de los experimentos ha sido de 817 h.



Fig. 2. Sistema experimental: (a) esquema del sistema de flujo continuo (columna (1) y celda (2)); (b) fotografía de la columna rellena de fragmentos de mortero y (c) fotografía de la celda en la base de la cual se encuentra el cubo de mortero.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Columna: se observa un aumento inicial del pH, así como el aumento de la concentración de Ca en las primeras 100 h del experimento. Estos cambios están ligados a la disolución de portlandita (Ca(OH)₂). Las concentraciones de S, Al y Fe disminuyen en las primeras 50 h cuando el pH > 2. La concentración de S disminuyé en las primeras 30 h, debido a la precipitación de yeso, observado en los análisis de XRD y SEM y corroborado por los cálculos con PHREEQC (SI > 0). La concentración de S aumenta después (SI < 0). Las concentraciones de los cationes minoritarios (Zn, Mn, Cu, Cd, Pb) y de As aumentan con respecto a la inicial. Los análisis de DRX y SEM-EDS muestran la precipitación de fases secundarias tales como yeso, amorfos de Fe y sulfatos de Al.

Celda: se observa un ligero aumento de pH y un aumento de la concentración de Ca en las primeas 100 h del experimento. Las concentraciones de Si y de Mg no varían, las de Fe y de Al disminuyen en las primeras 30 h cuando pH > 2 y aumentan ligeramente hasta 300 h. La concentración de S disminuye al principio y tiende a aumentar después. Las concentraciones de los cationes minoritarios (Zn, Mn, Cu, Cd, Pb) y de As aumentan con respecto a la inicial. Los análisis de DRX muestran la precipitación de fases secundarias (yeso y jarosita) y en las imágenes de SEM se distinguen fases ricas en Fe. Sin embargo, las soluciones están subsaturadas con respecto a jarosita (SI < 0; PHREEQC).

CONCLUSIONES

Las soluciones de salida en estado estacionario están subsaturadas con respecto a las fases que componen el cemento Portland hidratado (C-S-H, portlandita, ettringuita, hidrogranate y monosulfato), indicando su disolución. Las concentraciones de los cationes minoritarios y de As aumentan con respecto a la inicial debido, seguramente, a la disolución de las cenizas volantes presentes en el cemento del mortero. Respecto a fases secundarias, se ha observado la precipitación de yeso y de jarosita.

- BOJA. (04 de 11 de 2011). BOJA-Junta de Andalucía. Recuperado el 21 de 04 de 2020, de 216: https://www.juntadeandalucia.es/boja/2011/216/d3.pdf
- Orden S., Macías F., Cánovas C.R, Nieto J.M, Pérez-López R., Ayora C. (2021). Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. Journal of Environmental Management, 280, 111699.

Ankaramitic lavas from El Hierro island: insights from petrography

Claudia Prieto-Torrell (1*), Meritxell Aulinas Juncà (1), Alejandro Rodríguez-González (2)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Spain).
 (2) Instituto de Estudios Ambientales y Recursos Naturales. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017, Las Palmas de Gran Canaria (Spain).

* corresponding author: c.prieto.torrell@gmail.com

Palabras Clave: Petrografía, Ankaramita, El Hierro. Key Words: Petrography, Ankaramite, El Hierro.

INTRODUCTION

The term ankaramite was firstly defined by Lacroix (1916) in their type locality of Ankaramy, at Ampasindava, Madagascar. According to the actual definition of the IUGS (Le Maitre et al., 1989), an ankaramite is a porphyritic melanocratic basanite with abundant phenocrysts of pyroxene and olivine. Ankaramites can be formed as cumulates during the crystallisation of clinopyroxenes at high temperatures. To better understand the term cumulate, it must be taken into account the separation of the minerals of the liquid that can be due to a density difference in which those with density \geq 2.9 tend to accumulate at the base of the magmatic reservoir. Consequently, cumulates are rocks mostly composed by the aggregation of large minerals (Bardintzeff, 1992).

The island of El Hierro, the smallest and westernmost of the Canaries, is the less studied whilst most volcanically active island from the Archipelago. The presence of ankaramitic lavas has been reported in the three armed-rift zones of the island that control, together with the occurrence of giant landslides, its structure and morphology (e.g. Pellicer, 1979; Hernández-Pacheco, 1982; Weis et al., 2016). However, both the formation mechanisms and the eruption triggering factors of this kind of rocks are only directly addressed by Longpré et al. (2009). Thus, the origin and presence of ankaramitic lavas in El Hierro are still subject to open debate.

In this work, we present a preliminary study on the petrographic features from 6 ankaramitic lava samples collected in the NW rift of El Hierro, erupted during the recent rift volcanism stage of the island (< 145ka). Our aim is to contribute and to set the basis for future and more detailed studies regarding ankaramitic lavas at El Hierro.

RESULTS

Ankaramitic lavas from El Hierro island are vesicular and show aphanitic porphyritic textures with a microlitic pilotaxic groundmass. Independent from the age and sample locality, all investigated rocks show the same macrocrysts assemblage of olivine + clinopyroxene; most commonly occur as isolated crystals although glomerophyric aggregates are also widespread. These macrocrysts are immersed in a microcrystalline matrix composed of plagioclase microliths and minor olivine, clinopyroxene and Fe-Ti oxides microcrysts.

We will focus our research on olivine and clinopyroxene petrographic features since ankaramitic rocks are defined by their high content and large size of these minerals macrocrysts. The olivine macrocrysts modal abundance ranges from 5 to 25 vol.% with a maximum size of 6.2mm. They occur as euhedral, nonspongy crystals, or more often as subhedral, nonspongy crystals with embayed rims and/or cores (Fig. 1A).

The clinopyroxene macrocrysts modal abundance ranges from 20 to 50 vol.% with a maximum size of 7.2mm. They occur as subhedral, nonspongy or slightly spongy crystals with embayed rims, or more often as euhedral, nonspongy or slightly to strongly spongy crystals (Fig. 1B). Three types of zoning patterns can be recognized: (1) normal or reverse, (2) oscillatory, and (3) sector zoning. Normally or reverse zoned clinopyroxenes show, under plane polarized light (PPL), ochre cores surrounded by brownish rims. Oscillatory zoning displays multiple compositional variations in thin layers, parallel to crystallographic planes, crisscrossed or anastomosed (Shore & Fowler, 1996) (Fig. 1C).

Sector zoning (also known as hourglass zoning) develops as a consequence of specific crystal faces growth with different composition from the adjacent ones (Hollister & Gancarz, 1971) (Fig. 1D).



Fig 1. Microphotographs of El Hierro ankaramitic lavas under cross-polarized light (XPL): A) Subhedral olivine with embayed rim; B) Euhedral clinopyroxene with strongly spongy core; C) Euhedral, oscillatory zoned clinopyroxene; D) Euhedral, hourglass zoned clinopyroxene. Note that eventually, isolated clinopyroxene macrocrysts can present both oscillatory and sector zonning (D).

DISCUSSION AND FINAL REMARKS

Several of the macrocrysts features described, such as olivine embayed rims or clinopyroxene spongy cores and their complex zoning patterns can be interpreted either as: (1) a result of magma mixing processes, where pronounced changes in the magma chemistry cause disequilibrium reactions between mineral and host melt (Stroncik et al., 2009); or (2) as a consequence of an initial rapid, dendritic growth followed by a slow, near-equilibrium growth that partially infills the cavities with different clinopyroxene composition (Welsch et al., 2016). Therefore, if the latter hypothesis is considered, the cavities in the clinopyroxene cores would not be the product of partial dissolution (e.g. caused by magma mixing) but a result of the initial growth stage.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support was provided by LAJIAL Project PGC2018-101027-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades/Agencia Estatal de Investigación/Fondo Europeo de Desarrollo Regional, Unión Europea). This study was carried out in the framework of the Research Consolidated Groups GEOVOL (Canary Islands Government, ULPGC) and GEOPAM (Generalitat de Catalunya, 2017 SGR 1494).

REFERENCES

Bardintzeff, J.-M. (1992): Volcanologie. Masson. Paris, 235 p.

- Hernández-Pacheco, A. (1982): Sobre una posible erupción en 1793 en la isla de El Hierro (Canarias). Estudios geol., 38, 15-25.
- Hollister, L.S. & Gancarz, A.J. (1971): Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce area, Italy. Am. Min., **56**, 959-979.
- Lacroix, A. (1916): Sur quelques roches volcaniques mélanocrates des Possessions françaises de l'océan Indien et du Pacifique. Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci., 163, 177-183.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre, J., Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Wooley, A.R., Zanetti, B. (1989): A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 193 p.
- Longpré, M., Troll, V., Hansteen, T.H., Anderson, E. (2009): Ankaramitic lavas and clinopyroxene megacrysts from the Tanganasoga Volcano, El Hierro island (Canary Archipelago). AGU, Fall Meeting. Abstract id. V51A-1662.
- Pellicer, J.M. (1979): Estudio geoquímico del vulcanismo de la isla de Hierro, Archipiélago Canario. Estudios geol., **35**, 15-29.
- Shore, M. & Fowler, A.D. (1996): Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. Canad. Mineral., 34, 1111-1126.
- Stroncik, N.A., Klügel, A., Hansteen, T.H. (2009): The magmatic plumbing system beneath El Hierro (Canary Islands): constraints from phenocrysts and naturally quenched basaltic glasses in submarine rocks. Contrib. Mineral. Petrol., **157**, 593. DOI: 10.1007/s00410-008-0354-5.
- Weis, F.A., Stalder, R., Skogby, H. (2016): Experimental hydration of natural volcanic clinopyroxene phenocrysts hydrothermal pressures (0.5-3 kbar). Am. Min., **101**, 2233-2247. DOI: 10.2138/am-2016-5711CCBYNCND.
- Welsch, B., Hammer, J., Baronnet, A., Jacob, S., Hellebrand, E., Sinton, J. (2016): Clinopyroxene in postshield Haleakala ankaramite: 2. Texture, compositional zoning and supersaturation in the magma. Contrib. Mineral. Petrol., **171**, 6. DOI: 10.1007/s00410-015-1213-9.

Atlas Biogeoquímico de Castilla-La Mancha. Primeros resultados comparativos en los sinclinales de Guadalmez y Almadén (Ciudad Real)

Sofia Rivera (1*), José María Esbrí (1), Saturnino Lorenzo (1), Aroa García (1), Pablo Higueras (1)

(1) Instituto d Geología Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha, 13400, Almadén, Ciudad Real (España) * corresponding author: <u>sofia.rivera.jurado@gmail.com</u>

Palabras Clave: Biogeoquímica, niveles genéricos de referencia, Sb, Hg. Key Words: Biogeochemistry, generic reference level, Sb, Hg.

INTRODUCCIÓN

Proteger el suelo de actividades de origen antrópico, así como sus usos para alcanzar un desarrollo sostenible, ya se reconoció en la Cumbre de Río en 1992. Uno de los medios receptores más sensibles y vulnerables de la contaminación es el suelo, siendo de alta importancia su protección, ya que se trata de un sistema dinámico y complejo de fácil alterabilidad, además de ser un recurso no renovable. La adopción de medidas que minimicen el impacto sobre los suelos de las actividades humanas es la estrategia seguida por la Unión Europea en los últimos años.

Se define suelo contaminado como aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentraciones tales que comporten un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa (BOE, 2005). La Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y suelos contaminados (BOE, 2011) y el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminados en España. Según dichas normas, las CCAA han de elaborar un inventario de suelos contaminados en su ámbito territorial. La correcta identificación y caracterización de suelos contaminados por elementos traza hace que sea necesario conocer los contenidos de dichos elementos en el suelo, además de determinar los niveles máximos admisibles en base a los niveles genéricos de referencia.

El objetivo principal del proyecto será la caracterización geoquímica de los suelos de Castilla-La Mancha. La consecución de este objetivo principal permitirá determinar la variabilidad de los elementos mayores y traza y de sus contenidos, según la litología de la Región, permitiendo definir niveles genéricos de referencia, así como identificar zonas con anomalías mediante la aplicación de índices de contaminación.

METODOLOGÍA

Para la toma de muestras, se ha diseñado una red de muestreo regular que ha dividido la Comunidad Autónoma en 907 celdillas de 100 km² cada una de ellas (Figura 1). Atendiendo a la litología de la zona, se ha ubicado un punto de toma de muestra en cada una de las celdillas, asegurando la representatividad de cada unidad litológica en celdas contiguas. En la provincia de Ciudad Real han sido tomadas un total de 233 muestras a dos profundidades, utilizando un toma-muestras Ejkelkamp. Cada muestra está compuesta por 3 submuestras tomadas en diferentes lugares escogidos al azar, distantes unos metros unos de otros, en el entorno del punto de muestreo escogido por la litología. Cada muestra está tomada a dos profundidades, diferenciando muestra A, recogida a una profundidad de entre 2 y 15 cm, y muestra B, recogida a una profundidad de entre 15 y 30 cm.

En la zona suroeste de la provincia de Ciudad Real, se ha creado una red de muestreo más detallada con una densificación del muestreo para el estudio de la relación entre los yacimientos de Sb del sinclinal de Guadalmez y los de Hg del sinclinal de Almadén. Para el estudio en detalle de esta zona, se ha creado una rejilla de muestreo regular de 125 celdillas de 4 km², siguiendo el mismo criterio y metodología de toma muestras que en el resto de la provincia y región. Para la preparación de las muestras en el laboratorio, se han dejado secar previamente a temperatura ambiente, evitando así pérdidas de Hg. Una vez secas, se han disgregado y homogenizado para obtener

una alícuota de 100 gramos que se ha molido en un mortero de ágata automático, obteniendo una muestra con tamaño de grano inferior a 100 micras.

Tras la preparación, para la caracterización geoquímica de las muestras, se han realizado análisis por fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF), obteniendo concentraciones de elementos principales y traza. El Hg total de las muestras se ha determinado realizando análisis mediante espectrometría de absorción atómica con efecto Zeeman, en un equipo Lumex RA-915+ combinado con un pirolizador PYRO-915+.



Fig 1. Red de muestreo del Atlas de Biogeoquímica de Castilla-La Mancha (izquierda) y área de densificación de los sinclinales de Guadalmez y Almadén (derecha).

RESULTADOS

La distribución de los contenidos de Sb y Hg (Figura 2) en el ámbito de la zona estudiada no muestra relación apreciable, ubicándose las concentraciones más elevadas de Hg, como cabe esperar, en la parte sureste del sinclinal de Almadén y algunos valores anómalos en el sinclinal de Guadalmez. En cuanto a los contenidos de Sb, con concentraciones mayoritarias más dispersas, se localizan en su mayoría en el sinclinal de Guadalmez, donde se ubican las minas de Balanzona y Accesos, y valores anómalos situados al sureste del sinclinal de Guadalmez, en materiales de edad Ordovícica. Los contenidos de Sb encontrados en el sinclinal de Almadén se ubican en la parte occidental.



Fig 2. Concentraciones de Sb (ppm) en los sinclinales de Guadalmez y Almadén (izquierda) y concentraciones de Hg (ppb) en los sinclinales de Guadalmez y Almadén (derecha).

REFERENCIAS

BOE (2005): Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2005-895 [consulta: 20 enero 2020].

BOE (2011): Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046 [consulta: 20 enero 2020].

Mineralogy of Ni-Fe-Cu sulfides and associated noble metal nanoparticles from the mantle beneath Tallante (southeast Spain)

Erwin Schettino (1,2*), José María González-Jiménez (2), Claudio Marchesi (1,2), Edward Saunders (3), Károly Hidas (4), Fernando Gervilla (1,2), Carlos J. Garrido (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC-Universidad de Granada, Avenida de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Spain;

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Avenida Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain;

(3) Division of Earth Sciences, School of Environmental and Rural Science, University of New England, Armidale, NSW 2350, Australia.

(4) Departamento de Investigación y Prospectiva Geocientífica, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calle de la Calera 1, 28760 Tres Cantos, Spain;

* corresponding author: eschettino@correo.ugr.es

Palabras Clave: Xenolitos, Sulfuros Mantélicos, Metasomatismo Mantélico, Minerales del Grupo del Platino. Key Words: Xenoliths, Mantle Sulfides, Mantle Metasomatism, Platinum-group Minerals.

INTRODUCTION

Base-metal sulfides (BMS) and platinum-group minerals (PGM) are common accessory phases in mantle peridotites. The stability of these minerals largely controls the mobility of the highly siderophile elements, i.e. platinum-group elements (PGE) plus gold (Au), and semi-metals (Se, As, Te, Bi, Pb) in the subcontinental lithospheric mantle (SCLM). Based on their microstructural relations, mineralogy, major and trace elements compositions, different populations of BMS and PGM may be ascribed to different petrogenetic processes, such as partial melting or mantle metasomatism (Lorand and Luguet, 2016). In this contribution, we couple detailed microstructural observations with in situ chemical characterization of BMS and PGM from a set of peridotite xenoliths from the Tallante volcanic field (Eastern Betics, southeast Spain), in order to infer the melt-rock reaction processes that control the mobility and storage of metals in the SCLM.

GEOLOGICAL SETTING

The Tallante volcanic field represents the youngest (2.92 Ma) magmatic activity of the Neogene Volcanic Province (NVP) of southeast Spain, which extends for \sim 150 km from Cabo de Gata to Murcia along the Mediterranean coast. Calc-alkaline volcanic activity in this area began approximatively 15 Ma ago in response to westward roll-back migration of an east dipping subduction zone, which triggered stretching of the Alborán continental lithosphere in a back-arc supra-subduction setting. Transition towards ultrapotassic volcanism, i.e. shoshonites and lamproites, in the Late Miocene was due to melting of the SCLM in response to the progressive upwelling of the asthenosphere beneath the southeast Iberian margin (Duggen et al., 2005).

DESCRIPTION OF XENOLITHS

Sulfide-bearing xenoliths from Tallante are fertile spinel (\pm plagioclase) lherzolites, which consist of medium- to fine-grained olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and spinel. Plagioclase crystals are locally observed as interstitial patches or rims around spinel. Rock fabric is characterized by a granoblastic to equigranular texture. Olivine forms a fine-grained matrix of poorly strained polygonal grains that almost erase few porphyroclastic relicts characterized by kink bands, subgrain boundaries, and common shape-preferred orientation. Orthopyroxene and clinopyroxene form unstrained, anhedral crystals that are interstitially scattered among the olivine grains. Both pyroxenes are commonly in contact with fine-grained, amoeboid spinels forming clusters randomly scattered through the peridotite matrix. Both orthopyroxene and spinel commonly display highly curvilinear grain boundaries, or poikilitic texture, against olivine, suggesting they formed by melt-rock reaction involving olivine dissolution and orthopyroxene (+ spinel + clinopyroxene) precipitation.

SULFIDE MINERALOGY

The Tallante peridotites host abundant droplet-like inclusions of Ni-Fe-Cu sulfides within metasomatic clinopyroxene and orthopyroxene. These mainly consist of monomineralic pentlandite or composite aggregates of pentlandite coexisting with chalcopyrite and/or bornite (Fig. 1a). Minor millerite and covellite are observed in places as alteration rims over pentlandite and chalcopyrite, respectively (Fig. 1b, c). Some pentlandites host nano-to-micron sized platinum-group minerals, which form euhedral inclusions either located at the margin of pentlandite or dispersed within it. Qualitative EDS microanalyses show that some of these PGM are rich in Pt, Pd and Sn. A careful FIB-TEM analysis indicates they are euhedral crystals of tatyanite (ideally Pt₉Cu₃Sn₄) with no crystallographic continuity relative to the host pentlandite. In addition, pentlandite may also host nano-to-micron sized grains of native gold (± platinum), again with no microstructure controlling their location in their host sulfide.



Fig 1. Reflect-light photomicrographs (a, b, c) and backscattered images (d) of sulfide grains in peridotite xenoliths from Tallante.

CONCLUSIONS

Sulfide grains in Tallante peridotites display both mineralogical and textural features that are typically reported in mantle sulfides crystallized in a lithospheric mantle undergoing mantle refertilization at decreasing melt volumes. Sulfide grains, which are hosted in metasomatic pyroxenes, may represent the low-temperature re-equilibration product of immiscible droplets of sulfide melts trapped within growing pyroxenes during mantle metasomatism. On the other hand, PGM and gold particles included in Tallante sulfides display euhedral crystal morphologies and no microstructural control by fractures or crack, suggesting they crystallized earlier than BMS, either from sulfide or silicate melts, during the percolation event that finally refertilized the subcontinental lithospheric mantle.

- Duggen, S., Hoernle, K., van den Bogaard, P., and Garbe-Schönberg, D. (2005): Post-collisional transition from subduction-to intraplate-type magmatism in the westernmost Mediterranean: evidence for continental-edge delamination of subcontinental lithosphere. J. Petrology, **46**, 1155-1201.
- Lorand, J. P., and Luguet, A. (2016): Chalcophile and siderophile elements in mantle rocks: Trace elements controlled by trace minerals. Rev. Mineral. Geochem., **81**, 441-488.
Evolution of mechanical and hydraulic properties in a calcareous rock induced by CO₂ injection

Atefeh Vafaie (1*, 2), Jordi Cama (1), Josep M. Soler (1)

Groundwater and Hydrogeochemistry Group, Department of Geosciences. IDAEA-CSIC, 08034, Barcelona (Spain)
Department of Mineralogy, Petrology, and Applied Geology. Faculty of Earth Sciences. University of Barcelona, 08028, Barcelona (Spain)

* corresponding author: <u>Atefeh.vafaie@idaea.csic.es</u>

Key Words: CCS, Chemical interactions, Carbonate minerals, Porosity, Permeability, Mechanical properties

INTRODUCTION

Owing to the huge combustion of fossil fuels and land use for agriculture and livestock purposes, the concentration of atmospheric CO_2 has increased by about 45% since the industrial revolution (Rohmer et al., 2016). This significant increase has led to a considerable temperature rise (i.e., global warming) in near-earth-surface, entailing urgent global efforts to mitigate CO_2 emissions and moving toward clean, sustainable energy resources. Thus, the CO_2 Capture and Storage (CCS) in deep saline aquifers at depths larger than 850 m with temperatures in the range of 40-150 °C (i.e., low-temperature geothermal sedimentary systems) is considered as a part of the solution for concurrent CO_2 emissions mitigation and geothermal energy production (Newell and Ilgen, 2019).

Meanwhile, injection of the large volumes of CO_2 into saline aquifers is a highly complex process from the fluidrock interaction perspective. Injected CO_2 dissolves in the host brine and results in the formation of carbonic acid, leading to the production of H⁺ ions and pH reduction (Cama et al., 2019; Rohmer et al., 2016). The acidified brine could trigger geochemical reactions primarily concerning mineral dissolution and precipitation, which may induce alterations in the pore structure and hydraulic and mechanical properties of the host rocks (Clark and Varanrio, 2016). These alterations may, in turn, affect the long-term response of the geological medium to the CO_2 injection in terms of fluid injectivity and safety of a CCS project. Hence, the CCS operation success greatly depends on the comprehensive understanding and prediction of the coupled Chemo-Hydro-Mechanical (CHM) processes, necessitating the study of these processes at different scales from laboratory to field.

In this study, reactive transport simulations were conducted to evaluate the chemo-hydraulic response of the Pierre du Gard limestone (100 % calcite) to the injection of CO₂-rich water under supercritical CO₂ conditions (P = 100 bar and T = 60 °C). Simulation results have been then used to design the best experimental conditions to directly measure the chemically-induced alterations in the rock properties via percolation experiments.

METHODOLOGY

1D scoping simulations were executed to assess the chemical effects of a CO₂-rich water injected in the Pierre du Gard limestone core (Fig.1) using the CrunchFlow code (Steefel et al., 2015). Appropriate initial and boundary conditions (Fig.2) replicating the experimental procedure were considered. A cylindrical core with a diameter of 2.5 cm and a length of 5 cm was initially saturated with distilled water at 60 °C. CO₂-rich water was then injected into the core at the same temperature for about 360 h. The injection was carried out at constant flow rates spanning from 0.1 to 10 mL/min. The CO₂ concentration in the injecting solution was calculated using the PhreeqC code (Parkhurst and Appelo, 2013) in accordance with the CO₂ partial pressure ($P_{CO2} = 100$ bar). Variations in the concentrations of chemical species, pH, and porosity along the core were calculated as a function of time in the simulations.



Figure 1. A Pierre du grad core specimen.



Figure 2. Schematic of the experimental and numerical setups. The core sample is 5 cm long and 2.5 cm in diameter.

SCOPING SIMULATION RESULTS

Simulation results revealed that, regarding the fast interaction between calcite as the building block of the Pierre du Gard specimens and CO_2 -rich water, a continuous dissolution of calcite and porosity enhancement along the cores would occur. It is predicted that calcite dissolution and porosity increase will occur more dominantly in the inlet part of the cores (first 15 mm) since the pore-fluid evolves towards equilibrium as it passes through the cores. This effect is caused by Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions and associated aqueous complexes produced in the inlet section, with corresponding higher pH values. Yet, it should be mentioned that equilibration of the injected solution becomes more pronounced with decreasing the flow rate, resulting in a lower porosity enhancement along the cores.

Albeit these calculations may give us a general overview of the chemically induced alterations in the properties of the Pierre du Gard cores, experimental results may be nonidentical to scoping simulations. Thus, we need to assess fluid-rock interactions utilizing percolation experiments planned to be done in the upcoming phase of this study.

REFERENCES

- Cama, J., Soler, J.M., Ayora, C. (2019): Acid Water–Rock–Cement Interaction and Multicomponent Reactive Transport Modeling. Reviews in Mineralogy & Geochemistry., 85, 459-498. DOI: 10.2138/rmg.2018.85.15.
- Clark, A. C., Vanario, T. (2016): The rock physics and geochemistry of carbonates exposed to reactive brines. J. Geophysical Research: Solid Earth, 1497–1513. DOI: 10.1002/2015JB012445.
- Newell, P., Ilgen, A. (2019): Overview of Geological Carbon Storage (GCS). Science of carbon storage in deep saline formations, 1-11. DOI: 10.1016/B978-0-12-812752-0.00001-0.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC (Version 3)-A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and methods report, 6, 49.
- Rohmer, J., Pluymakers, A., Renard, F. (2016): Mechano-chemical interactions in sedimentary rocks in the context of CO2 storage: Weak acid, weak effects? Earth-Science Reviews, **157**, 86-110.
- Steefel C. I., Appelo C. A. J., Arora B., Jacques D., Kalbacher T., Kolditz O., Lagneau V., Lichtner P. C., Mayer K. U., Meeussen J. C. L., Molins S., Moulton D., Shao H., Simunek J., Spycher N., Yabusaki S. B., Yeh G. T. (2015) Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Computational Geosciences 19, 445-478.



Sociedad Española de Mineralogía Museo Nacional de Ciencias Naturales c/ José Gutierrez Abascal, 2 28006 Madrid



Organizadores y patrocinadores:



