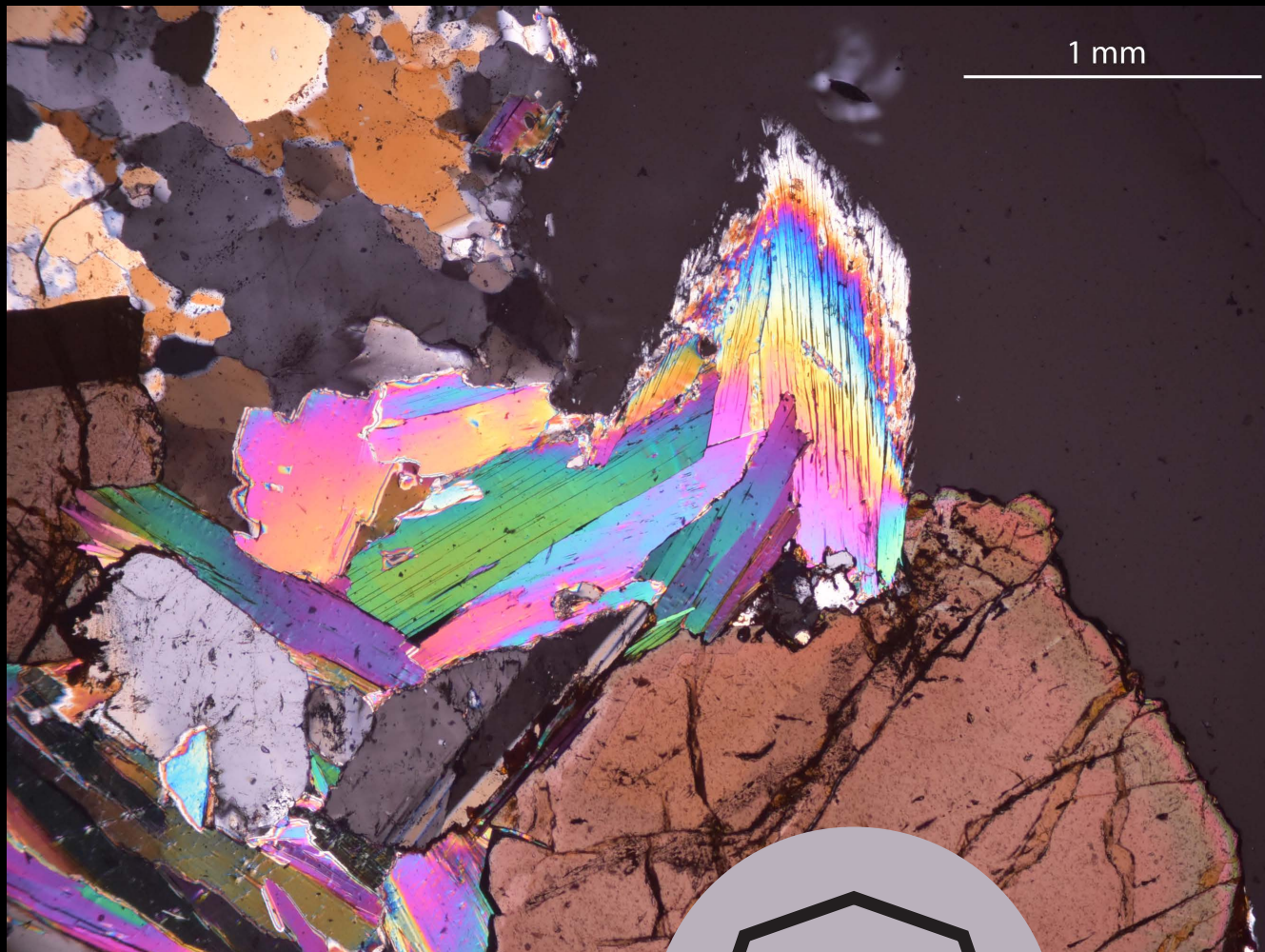


SEM 2023
XL Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía

Madrid, 16 de junio



Casiterita, moscovita y cuarzo en la mineralización de estaño de la mina El Cubito (Salamanca). Autor: Daniel Bermejo López.





I. Sumario

X. Presentación

XII. Comité Organizador y Comité Editorial

XIII. Comité Científico

CONFERENCIAS PLENARIAS

1. Evolución mineral: La perspectiva del tiempo en Mineralogía

Jose María Fernández Barrenechea

2. El poder de los cristales: su origen e impacto en nuestra cultura

Juan Manuel García-Ruiz

COMUNICACIONES

3. Amorphous/crystalline quantification methods in semicrystalline materials: Mg-carbonate minerals

Pedro Álvarez-Lloret, Encarnación Ruiz-Agudo

5. Caracterización temporal de la hidroquímica del Río Tinto (SO Península Ibérica)

Gerardo Armando Amaya Yaeggy, Maira Castellanos Vásquez, Carlos Ruiz Cánovas

7. Estudio preliminar del cobalto en la Faja Pirítica Ibérica

Gonzalo Ares, Carmen Conde, Fernando Tornos

9. Unravelling remediation processes after six years of nanoscale zero-valent iron application to arsenic and mercury-polluted soil under field conditions

Diego Baragaño, Lucía López-Toyos, Zuzana Vanková, Maria Antonia López-Antón, José Luis R. Gallego, Michael Komárek, Mar Gil-Díaz, Carmen Lobo, Gildas Ratié

11. Leached fine concrete waste's effect on mineral saturation in acid mine drainage

Cinta Barba-Brioso, Joaquín Delgado, Domingo Martín, Antonio Romero-Baena, Paloma Campos, Isabel González

13. Age and origin of nodular ('grey') monazite from the Matamulas placer deposit (Ciudad Real, Spain)

Aratz Beranoaguirre, Sonia García de Madinabeitia, José Ignacio Gil Iburguchi, Pablo Martínez Salas, Enrique Burkhalter Thiebaut

15. Variación composicional de las fases de Ti-Nb-Ta en los distintos niveles estructurales del domo de Martinamor (Salamanca)

Daniel Bermejo-López, Lorena Ortega Menor, Pedro Castiñeiras García, Elena Crespo Feo, Santos Barrios, Juan Gómez Barreiro



17. Influencia de la humedad relativa en la cinética de cristalización del carbonato de calcio amorfo a calcita en un ambiente anóxico

Sarah Bonilla-Correa, María P. Asta, Encarnación Ruiz-Agudo

19. Solubilidad de wolframita y casiterita en fluidos hidrotermales: modelo termodinámico

Iñigo Borrajo, Fernando Tornos

21. Chemical and mineralogical characterization of cemented arsenic-containing mine wastes

Daniella de los Ángeles Brenes Marín, Esther Álvarez-Ayuso, Ascensión Murciego

23. Application of encapsulation processes to stibnite mine wastes

Marina Campos-Ballesteros, Ascensión Murciego, Esther Álvarez-Ayuso

25. Caracterización hidroquímica de los tramos no afectados por drenaje ácido de mina en la cuenca del Río Tinto

Maira Castellanos Vásquez, Gerardo Armando Amaya Yaeggy, Carlos Ruiz Cánovas

27. Petrología, geoquímica e inclusiones fluidas en la stichtita de la Serpentinita Victoria (NE México): condiciones de formación

Vanessa Colás, Augusto Antonio Rodríguez-Díaz, Juan Alonso Ramírez-Fernández, Eduardo Alejandro Alemán-Gallardo, María Guadalupe Dávalos-Elizondo, Israel David Garduño-Torres

29. Aplicación de la microdifracción ttr al análisis textural de los dominios de deformación en una zona de cizalla en Cala Serena (Cap de Creus)

Anna Crespi, Elena Druguet, Lluís Casas, Oriol Vallcorba, Jordi Rius

31. Murciélagos y evolución mineral en la mina Pastora, Aliseda (Cáceres)

Ángel Crespo López, Carlos Pimentel, Carlos M. Pina

33. Análisis y comparación de circones detríticos de Menorca y del Complejo Maláguide: implicaciones para el origen del Dominio de Alborán

L. Samuel Cristóbal, Guillermo Booth-Rea, Carlos J. Garrido

35. Síntesis de materiales con actividades antibacterianas obtenidos a partir de residuos arcillosos de sedimentos de playas de Málaga

Marta Domínguez-Maqueda, Salima Essih, Francisco Franco-Duro, Juan Antonio Cecilia-Buenestado, Laura Pardo-Canales, Miguel Ángel Moriñigo, Gustavo Calero, Miguel Méndez Pozo

37. Análisis geoquímico preliminar del oro de la mina romana las Cuevas de Terralba (Sierra de Camaces, Ciudad Rodrigo, España)

Kelvin dos Santos Alves, Santos Barrios Sánchez, Juan Gómez Barreiro, Víctor Ingelmo Ollero, José Manuel Hernández Marchena, José Luís Francisco

39. Análisis geoquímico del oro aluvial del Río de Los Ángeles (Cáceres, España)

Vanessa Leonor Escobar Duche, Santos Barrios Sánchez, Kelvin dos Santos Alves, Juan Gómez Barreiro

41. Arsenic distribution and mobilization from abandoned mine wastes

Oscar Estrella Lima, Ascensión Murciego, Esther Álvarez-Ayuso



43. Caracterización mineralógica y textural de las mineralizaciones de Cu-Au de las áreas de Cuevas del Sil y Andarraso (León, España)

Agustina Fernández Fernández, Rodrigo Martín Hernández, Susana M^a Timón-Sánchez

45. Concentración y especiación de elementos traza en el agua de poro de suelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández-Landero, Inmaculada Giráldez, Juan Carlos Fernández-Caliani, Emilio Morales, Cinta Barba-Brioso, Isabel González

47. Zonaciones de Co, Cu y Ni en minerales hidrotermales del grupo de la pirita

Amira Rosa Ferreira García, José María González-Jiménez, Lola Yesares, Idael F. Blanco-Quintero, Fernando Gervilla, Rubén Piña

49. Evaluation of the porosity of one-part alkali-activated materials based on volcanic ash and its influence on the decay by salt crystallization

Claudio Finocchiaro, Laura Crespo-López, Giuseppe Cultrone, Germana Barone, Paolo Mazzoleni

51. Estudio comparativo de haloisita y caolinita desordenada

Andrea García Vicente, Adrián Lorenzo Hernández, Emilia García-Romero, Mercedes Suárez Barrios

53. Análisis estructural y geoquímico de las serpentinitas de Tehuitzingo (Sur de México)

Israel David Garduño-Torres, Vanessa Colás, Elisa Fitz-Díaz, Leticia Alba-Aldave

55. Viejos métodos para tiempos nuevos: Una práctica sencilla de reconocimiento textural para un curso introductorio de Petrología Ígnea

Domingo Gimeno

57. Detailed characterization of vectors to ore in replacive volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits of the northern Iberian Pyrite Belt (Spain): the Aguas Teñidas case study

Guillem Gisbert, Fernando Tornos, Emma Losantos, Sean McClenaghan, Juan Manuel Pons, Juan Carlos Videira, Maurice Brodbeck

59. Caracterización hidroquímica de los tramos no contaminados por drenaje ácido de mina en la Cuenca del Río Odiel

Francisco Gómez-Fernández, Maira Castellanos Vásquez, Carlos Ruiz Cánovas, José Miguel Nieto

61. Efecto de la urea sobre la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio

Tamara González-Illanes, Miriam Herráez M., Carlos Pimentel, Victoria Fernández, Carlos M. Pina

63. A preliminary study of magmatic and hydrothermal Ni-Cu-Fe-Co sulfides in basic rocks of the external zone of the Betic Cordillera

José María González-Jiménez, Idael F. Blanco-Quintero, Lola Yesares, Rubén Piña, Amira Rosa Ferreira, Igor González-Pérez, Erwin Schettino, Claudio Marchesi, Lorena Ortega, Fernando Gervilla

65. Estudio preliminar de las inclusiones orientadas en las magnetitas del skarn de La Víbora (Serranía de Ronda, Málaga)

Igor González-Pérez, Jordi Llopis Borràs, Fernando Gervilla, José María González-Jiménez,

67. First time full-scale use of BaCO₃-DAS to remove sulphate from acid mine drainage

José Luis Guerrero, Francisco Macías, Rafael León, Rafael Pérez-López, José Miguel Nieto



69. Critical elements in Lower Cretaceous paleosols (SE Iberian Range, NE Iberia): concentration and distribution

Elisa Laita, Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, Alejandro Lorenzo

71. Isótopos de Nd-Sr como trazadores del origen de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Rafael León, Francisco Macías, Ricardo Millán-Becerro, Jonatan Romero-Matos, José Miguel Nieto

73. Zircon and monazite texture and composition as fingerprints to establish their provenance in rare metal granite ore concentrates

Teresa Llorens González, Teresa Sánchez García, Francisco Javier López Moro, Berta Ordóñez Casado, Susana M^a Timón-Sánchez, Alejandro Díez Montes

75. Intensive variables in the Golpejas rare metal granite and their implications for ore mineralization

Francisco Javier López Moro, Alejandro Díez Montes, Teresa Llorens González, Teresa Sánchez García, Susana M^a Timón-Sánchez

77. Metales críticos: a tool for processing geochemical and chemical mineralogical data and obtaining geothermobarometric constraints in granites and rare-metal granites

Francisco Javier López Moro, Alejandro Díez Montes, Teresa Llorens González, Teresa Sánchez García, Susana M^a Timón-Sánchez

79. Nature, timing and implication of green-clay authigenesis in the Drake Passage: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of full-scale Antarctic glaciation

Adrián López-Quirós, Javier Cuadros, Sidney R. Hemming, Fernando Nieto, Manuel Montes, Carlota Escutia, Fernando Bohoyo

81. Paragénesis mineral e hipótesis genética preliminar de los filones de sulfuros polimetálicos de las minas de La Pedraza (Bubierca, Zaragoza)

Alejandro Lorenzo García, Alfonso Yuste, Isabel Fanlo

83. Estudio mineralógico de la estructura tumular de la Llana de Hereña (Álava)

Adrián Lorenzo Hernández, Iván Martín-Martín

85. Caracterización de minerales del grupo de la helvina en San Finx (A Coruña, España)

Iván Losada García, Luis Miguel Rodríguez Terente, Iñigo Borrajo, María Ángeles Fernández González

87. Mineralogía preliminar del depósito estratoligado de Cu Cabezo de la Mina, Cordilleras Béticas

Pedro Marín-Troya, Idael F. Blanco-Quintero, Lola Yesares, Rubén Piña, José María González-Jiménez, Fernando Gervilla

89. Síntesis de zeolitas a partir de ceniza volcánica de La Palma (Tajogaite 2021)

Iker Martínez del Pozo, Sol López-Andrés, Luz García-Lorenzo

91. Movilidad del As en condiciones semiáridas

Salvadora Martínez López, Luis Arrufat Milán, Carmen Pérez Sirvent, María José Martínez Sánchez, Ascensión Banegas García

93. Study of apatites in the Les Guilleries lamprophyre dykes: Insights into their parental magmas

Marina Martínez, Mercè Corbella



95. Zonación en las eflorescencias salinas del Arco de Jamete de la catedral de Santa María de Cuenca

Javier Martínez-Martínez, Enrique Torrero, David Sanz, Francisco Castilla

97. Influencia de los microorganismos en la distribución mineral del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

Antonio Medina Ruiz, Juan Jiménez-Millán, Isabel Abad, Rosario Jiménez-Espinosa, Antonio Gálvez, María José Grande

99. Variabilidad estacional en la hidroquímica de los efluentes de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro, Rafael León, Rafael Pérez-López, Carlos Ruiz Cánovas, Francisco Macías

101. Estudio de los residuos mineros de Peña de Hierro (Riotinto, España) con mediante un sensor hiperspectral embarcado en UAS

Raúl Moreno-González, Andrea Curcio, Pedro Zarandona, Luis Barbero

103. Characterization of 2D α -MoO₃ microcrystals deposited by pulsed laser deposition based process

María Eva Nieto Piñero, Isabel Muñoz Ochando, Beatriz Galiana, Sol López-Andrés, Rosalía Serna Galán

105. Application of X-ray mapping to the interpretation of silicate mineral assemblages

Irene Novo-Fernández, Ricardo Arenas, Antonio García-Casco

107. Estudio de los procesos de hidratación y disolución-recristalización de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio

Ana Pallarés Zazo, Carlos Pimentel, Carlos M. Pina, Victoria Fernández

109. Cinética de disolución de superficies (10 $\bar{1}$ 4) de calcita en presencia de diferentes sales de Cu²⁺ disueltas en agua

Carlos Pérez-Garrido, José Manuel Astilleros García-Monge, Lourdes Fernández-Díaz

111. Mn-oxides from Serra da Mina deposit: mineralogy and paragenetic sequence of crystallization

André Jorge Pinto, Nuria Sánchez-Pastor, Raul Santos Jorge

113. Characterization of the W ores at the Santa Comba mine, NW Spain

Candela Pita Díaz, Fernando Tornos, Elena Crespo Feo

115. Diferenciación de tipos texturales de carnalita mediante métodos geoquímicos

Elisabet Playà, Enrique Gómez-Rivas, Cristina Gaya

117. Interpretación de los contenidos en elementos minoritarios en la sal de mesa mediante FRX

Elisabet Playà, Enric Juanmartí, Cristina Gaya, Irene Cantarero, Anna Travé, Vinyet Baqués, Maite Romero, Rubén Martínez

119. Mezclas de residuos con bentonita para impermeabilizar vertederos

Mercedes Regadío, Javier Navarro, José Manuel Moreno-Maroto, Jaime Cuevas

121. Agarose gel as an alternative crystallization medium for synthetic mineral phases. The case of sampleite (NaCaCu₅(PO₄)₄Cl · 5H₂O)

J. Javier Rey-Samper, Yuliia Fatych César Menor-Salván



123. From biomorphs to euhedral galena, evidences of diagenetic processes in the Las Cruces deposit

J. Javier Rey-Samper, Fernando Tornos, César Menor-Salván

125. Geoquímica del perfil de precipitación en una planta de tratamiento pasivo para drenaje ácido de mina

Ainara Rodrigo, Rafael León, José Miguel Nieto

127. Recuperación selectiva pH-dependiente de Zn-Cu-REE en un tratamiento activo de drenaje ácido de mina

Jonatan Romero-Matos, Jose Miguel Nieto, Małgorzata Szlachta, Karlsson Teemu, Carlos Ayora

129. Mobility and contribution of contaminants to oceans through an Acid Mine Drainage affected estuary – the Ría de Huelva (SW Spain)

Laura Sánchez López, Rafael Pérez-López, Ricardo Millán-Becerro, María Dolores Basallote Sánchez, Francisco Macías, Carlos Ruiz Cánovas

131. Resultados preliminares de estudios arqueométricos en pinturas murales de la Primera Edad del Hierro (s. VII-VI a.C.): el caso de Cerro de San Vicente (Salamanca)

Alejandra Sánchez Polo, José Manuel Compañá, Juan Jesús Padilla Fernández, Antonio Blanco González, Mercedes Suárez Barrios

133. Límites en la detección de minerales de la arcilla en muestras poliminerálicas mediante espectroscopía VNIR-SWIR

Ángel Santamaría-López, Mercedes Suárez Barrios, Emilia García-Romero

135. Caracterización preliminar de las aplopegmatitas de Belvís de Monroy (Cáceres)

Nora Santos-Loyola, Encarnación Roda-Robles, Idoia Garate-Olave, Jon Errandonea-Martin

137. Geoquímica y petrogénesis de la mineralización de apatito de la Mina La Celia, Jumilla (Murcia)

Pol Suñer, José María González-Jiménez, Idael F. Blanco-Quintero, Erwin Schettino Joaquín A. Proenza, Claudio Marchesi

139. Conversión hidrotermal de calcita de cáscara de huevo en micro-nanopartículas de fosfato de calcio para aplicaciones biomédicas

Adriana Torres-Mansilla, Pedro Álvarez-Lloret, Annarita D'Urso, Francesca Oltolina, Antonia Follenzi, Jaime Gómez-Morales

141. Caracterización del color y composición en sílex para su agrupación y comparación

María de Uribe-Zorita, Pedro Álvarez-Lloret, Silvia Bottura, Celia Marcos

143. Alteration processes in Deception Island volcano (Antarctica), a first step in the study of the current hydrothermal system

Oriol Vilanova, Helena Albert, Adelina Geyer, Meritxell Aulinas, Guillem Gisbert, Raquel Arasanz, Jordi Ibañez-Insa, Antonio Polo-Sánchez, Antonio Álvarez-Valero, Olga Prieto-Ballesteros

145. Mineralogía del Sc en los depósitos de lateritas de Ni-Co de Moa Bay (Cuba)

Cristina Villanova-de-Benavent, Diego Domínguez-Carretero, Thomas Aiglsperger, Xavier Llovet, Joaquín A. Proenza

Presentación

Este volumen contiene los resúmenes de las conferencias y comunicaciones presentadas en la XL Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía celebrada en Madrid, en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, el 16 de junio de 2023. La experiencia de las reuniones anteriores en la ciudad de Madrid, ha representado una buena base de partida para la organización de este nuevo evento.

Este congreso es un foro de encuentro y debate para investigadores y profesionales que estudian aspectos diversos de los campos de la Mineralogía, Cristalografía, Arcillas, Petrología y Geoquímica. Además, la reunión sirve de vehículo para la difusión de los avances científicos más recientes alcanzados por los participantes.

En esta ocasión hay 105 participantes procedentes de universidades y centros de investigación de distintos puntos de la geografía española. Además, se han recibido 72 comunicaciones científicas que serán presentadas en formato panel. La reunión cuenta con dos conferencias plenarias: "La evolución mineral: la perspectiva del tiempo en mineralogía", impartida por Jose Fernández Barrenechea, Catedrático del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid y "El poder de los cristales: su origen e impacto en nuestra cultura", impartida por Juan Manuel García-Ruiz, Profesor de investigación del CSIC en la Universidad de Granada y fundador y director del Laboratorio de Estudios Cristalográficos (LEC) en Granada.

La organización de la reunión ha sido una tarea conjunta del Comité Organizador formado por miembros del Área de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM y nos gustaría agradecer su labor a Javier García Rivas, Carlos Pérez Garrido, Lola Yesares, Daniel Bermejo y Candela Pita. Además, nos gustaría agradecer la labor del Comité Científico, crucial para la publicación de este volumen de Macla y a los organizadores de reuniones anteriores que, al compartir con nosotros información y experiencia, han hecho nuestra tarea mucho más sencilla. Por último, nuestro más sincero agradecimiento se dirige a los conferenciantes e inscritos en la SEM2023 cuya contribución ha permitido que el evento pueda tener lugar.

Nuria Sánchez Pastor y Rubén Piña García
Coordinadores de la SEM 2023



Sociedad Española de Mineralogía

Revista de la Sociedad de Española de Mineralogía
Museo Geominero del Instituto Geológico y Minero de España
Ríos Rosas, 23
28003 Madrid

CONSEJO EDITORIAL MACLA

Directores

Nuria Sánchez Pastor
Javier García Rivas

MAQUETACIÓN

Comité Organizador

DISEÑO

Soma Dixital, S.L.

<http://www.seminera.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.

Coordinadores

Nuria Sánchez Pastor
Rubén Piña García

Vocales

Javier García Rivas
Carlos Pérez Garrido
Lola Yesares
Daniel Bermejo
Candela Pita

Comité Científico.

Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

Presidenta: Ángeles Fernández González (Universidad de Oviedo)

Vicepresidenta: M^a Isabel Abad Martínez (Universidad de Jaén)

Secretaria: Nuria Sánchez Pastor (Universidad Complutense de Madrid)

Tesorero: Pedro Álvarez Lloret (Universidad de Oviedo)

Vicesecretario: Dídac Navarro Ciurana (Universidad de Barcelona)

Vocales

6\agT 5TdJT 5ebfb (Universidad de FXi _T)

7Ti W5XaTi XagX (Ha\ Xef WTWX 4_VTagX)

Pedro Pablo Gil Crespo (Universidad País Vasco, UPV/EHU)

José María González Jiménez (Universidad de Granada)

≠Ti Xē Martínez Martínez (IGME, Madrid)

Salvador Morales Ruano (Universidad de Granada)

Juan Morales Sánchez-Migallón (Universidad de Salamanca)

Rafael Pérez López (Universidad de Huelva)

Encarnación Ruiz Agudo (Universidad de Granada)

Cristina Villanova de Benavent (Universidad de Barcelona)

Evolución mineral: La perspectiva del tiempo en mineralogía

José María Fernández Barrenechea (1,2)

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

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

* corresponding author: barrene@ucm.es

La visión tradicional de la Mineralogía no incluía expresamente el tiempo geológico como una variable a considerar en los esquemas de clasificación, de modo que en general se asumía que los minerales que conocemos en la actualidad han estado presentes desde siempre. Esta es la premisa que se cuestiona en la hipótesis propuesta en 2008 por un grupo de científicos, encabezados por el Profesor Robert Hazen, cuya idea central es que la mineralogía de los planetas y lunas terrestres evoluciona a lo largo del tiempo como consecuencia de los diversos procesos físicos, químicos y biológicos que se van sucediendo, y que conducen a la formación de nuevas especies minerales. Dicho de otro modo, el número de minerales y su proporción y distribución relativa es el resultado de las variaciones en esos procesos, y por tanto sería diferente en distintos momentos de la historia de la Tierra, y más aún si comparamos con otros planetas.

A partir de la información recogida de miles de estudios mineralógicos en una gran base de datos, desde 2019 se están publicando las líneas generales de un nuevo esquema evolutivo de clasificación, basado en lo que llaman “Agrupaciones de Tipos Naturales”. Se trata de ampliar el esquema anterior de clasificación de la IMA, de manera que se incluye no sólo la composición química y la estructura cristalina del mineral, sino también la información paragenética, sobre los procesos por los que se formó, y si sucedieron en una etapa en particular.

Así, se detallan los minerales que se habrían formado en la etapa presolar, a partir de la explosión de estrellas gigantes, o de nubes moleculares densas más frías. Desgrana también los minerales que resultan de los distintos procesos de formación (incluyendo acreción, diferenciación, impacto, y alteración secundaria) en los meteoritos del sistema solar. Los esquemas de clasificación publicados llegan de momento a este punto, pero está previsto continuar con los minerales formados durante las diferentes etapas de formación de la Tierra. En este contexto, recibe especial atención la creación de la atmósfera oxigenada, que se relaciona con la actividad fotosintética de cianobacterias alrededor de la transición entre Arcaico y Proterozoico y que habría dado lugar a la formación de gran número de minerales que no podían existir previamente. Ya en el Fanerozoico, distintos procesos orgánicos darían lugar a nuevos minerales (biominerales, minerales formados a partir del guano, orina, tafonómicos, combustión de carbón, suelos, etc.), de modo que la actividad orgánica sería responsable directa o indirecta de buena parte de la gran diversidad de minerales que conocemos.

La hipótesis de la evolución mineral ofrece una nueva perspectiva para considerar los minerales de forma dinámica e integrada en la geología, proporcionando un enfoque alternativo para encuadrar y enseñar las ciencias minerales. La mineralogía de la superficie de un planeta reflejará directamente la medida en que los procesos cíclicos han afectado la historia del cuerpo, y las observaciones remotas de la mineralogía pueden proporcionar evidencia crucial sobre actividad biológica más allá de la Tierra.

El poder de los cristales: su origen e impacto en nuestra cultura

Juan Manuel García-Ruiz (1)

(1) Instituto Andaluz De Ciencias de la Tierra. Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

* corresponding author: juanmanuel.garcia@csic.es

Palabras Clave: Cristal, Historia de la cristalografía, Arte cristalino. **Key Words:** crystal, history of Crystallography, Crystalline art.

Junto con la enorme contribución de la cristalografía al avance de la ciencia y la tecnología, la idea misma del cristal ha tenido una gran influencia en el mundo del arte y la cultura. Esta influencia ha cambiado a lo largo de la historia en correlación con el aumento del conocimiento científico sobre los cristales. Desde el surgimiento de la conciencia hace cientos de miles de años, la fascinación humana por los cristales ha estado tan profundamente arraigada en nuestros cerebros como para dar forma a nuestra percepción de los patrones. Durante la prehistoria, los cristales tenían connotaciones teleológicas y teológicas derivadas del poder oculto de su singularidad entre los objetos naturales. Posteriormente, desde el mundo clásico hasta el surgimiento de la ciencia positiva en el siglo XVIII, estudiosos y expertos avalaron los cristales y minerales con poderes curativos. La pura belleza de las formas externas de los cristales y todo lo que evocan fascinaba a las personas cultas de la época. Pero el impacto más significativo de los cristales en la mente y la cultura comenzó en el siglo XIX. En ese momento quedó demostrada la extraordinaria conexión entre la armonía externa, la simetría redundantemente bella de los cristales, y su orden interno, periódico e iterativo. Desde entonces, la palabra cristal está llena de evocaciones como la pureza, la transparencia, la belleza, el equilibrio, la racionalidad, la inteligencia, la energía, el poder... La noción de cristal trascendió el pensamiento científico para inspirar las artes, desde la literatura hasta la pintura, desde la arquitectura hasta la danza y desde la música hasta el cine. Esta conferencia es un paseo por la historia de esa influencia y los debates estéticos y científicos que ha suscitado.

REFERENCIAS

García-Ruiz, J. M. (2018): The Crystal Monolith. *Substantia*, **2** (2), 19-25.

García-Ruiz, J.M. (2019): Discurso de entrada a la Academia de Ciencias Físicas, Químicas y Matemáticas de Granada. 47 p.

García-Ruiz, J.M. (2022): Crystal allure: a response to Depmeier's article. *IUCr Newsletter* **30**(4).

Amorphous/crystalline quantification methods in semicrystalline materials: Mg-carbonate minerals

Pedro Álvarez-Lloret (1*), Encarnación Ruiz-Agudo (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

* corresponding author: pedroalvarez@uniovi.es

Palabras Clave: DRX, amorfo, cristalino, carbonatos. **Key Words:** XRD, amorphous, crystalline, carbonates.

INTRODUCTION

Procedures based on X-ray diffraction (XRD) provide detailed information about crystallographic properties of materials as phase identification, lattice parameters, texture, crystallite size or stress of single crystals and polycrystalline materials (Ameh, 2019).

In an XRD experiment, a set of lattice planes, referred as (hkl) , is selected by the incident conditions allowing the crystal lattice spacing d_{hkl} determination through the well-known Bragg's law: $2d \sin \theta = n\lambda$; where λ = wavelength of the X-ray source, θ = geometrical known Bragg 2-theta angle, and d = spacing between adjacent parallel crystallographic planes (Gilmore, 2004). This simple equation describes the interaction between X-rays and lattice planes of a crystalline solid. However, in a XRD pattern it may represent phases of different crystalline and amorphous nature. At present, novel instrumentation based on X-ray diffraction is available to analyse the characteristics of materials at different scales and degrees of resolution. In addition, advanced calculation procedures and software tools allow the determination of crystallinity parameters of a wide range of crystalline/amorphous hetero-phases.

The separation of amorphous and crystalline contributions in XRD data is a necessary step in the study of the structure of the less-ordered regions and the calculation of the crystallinity parameters of semicrystalline materials. Within the aforementioned context, the development of different procedures based on XRD techniques can be useful and informative in the characterization of minerals, including amorphous content as well as other crystalline phases. In this communication, different methods for the calculation of the crystalline/amorphous ratio from several samples of Mg-carbonate precipitates were analysed and compared.

METHODOLOGY

Precipitation of magnesium carbonate phases (crystalline/amorphous) was performed using a Titrino 905 (Metrohm) at controlled temperature ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$) and under continuous stirring. The experiments were carried out by adding 100 mM MgCl_2 solution to a 50 mM K_2CO_3 at a rate of 0.2 mL/min. Several experimental runs were separated, and the solids were filtered for further XRD analyses.

The synchrotron XRD experiments were obtained at the high-resolution MSPD beamline (ALBA, Barcelona, Spain). The S-XRD patterns were acquired using a MYTHEN position-sensitive detector. The wavelength $\lambda = 0.952729 \text{ \AA}$, was selected with a double-crystal Si (111) monochromator. The powder materials were filled in $\varnothing = 0.7$ mm borosilicate capillaries (Hilgenberg GmbH, Germany) using an empty capillary for background corrections. The capillaries were rotated during data collection to improve diffracting particle statistics. The data acquisition time was ~ 30 min per pattern over the angular range $1\text{--}35^{\circ}$ (2θ). Instrumental parameters were calculated by refining XRD data collected from a LaB_6 660b NIST standard. The XRD patterns were analyzed using HighScore Plus 2.2.4 (PANalytical, Almelo, The Netherlands) software. Phase identification was performed by matching the experimental XRD patterns with the PDF-2 database.

The calculation of the percentages of the amorphous/crystalline phases was obtained by the Full method, the Integration method and the K-factor approach (Hammond, 2001; O'Connor, B., & Raven, M., 1988). The Full

method calculates the crystallinity by directly subtracting the amorphous background from the XRD pattern. Then, the intensities of the amorphous pattern and the whole original pattern, including both the crystalline and the amorphous contributions, are then calculated. The following equations are used to obtain amorphous and crystalline percentages (%):

$$\text{Amorphous (\%)} = 100 \times \frac{I_{\text{total}} - I_{\text{crystalline}}}{I_{\text{total}}} \quad \text{Crystalline (\%)} = 100 \times \frac{I_{\text{crystalline}}}{I_{\text{total}}}$$

The Integration method uses a straight-line background (with the highest 2theta values as a reference, approximately continuous – background signal) and compares the area under the full pattern with the area under the crystalline peaks using the following equation:

$$\text{Crystallinity (\%)} = 100 \times \frac{\text{Area crystalline XRD peaks}}{\text{Area under all XRD peaks}}$$

The K-factor method used an external intensity standard (100% crystalline material) to set all Rietveld adjustments onto an absolute scan, acting as an instrument internal constant during refinement calculations. The calculation of the percentage crystalline phase is obtained using the formula:

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{\text{Scale factor} * ZMV * \mu_{\text{sample}}}{K - \text{factor}}$$

where Z is the number of formula units for unit cell, M is the molecular weight of the formula, V is the unit cell per volume and μ_{sample} indicates the mass absorption of the sample.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained by K-factor method indicate a high amorphous magnesium carbonate content (around 90%) and the simultaneous precipitation of magnesium carbonate hydrated (i.e., nesquehonite: 8.4%; hydromagnesite: 0.8%) and anhydrous (magnesite: 0.2%) crystalline phases. The other methods for calculating these crystalline/amorphous ratios (i.e., Full method and Integration method) underestimate the relative amount of amorphous in the range of 50-70%. For measurements of crystalline/amorphous ratios, the K-factor method produces better results due to the improved adjustment of the background “effect” in the XRD pattern. However, the challenge of this method is to determine a precise experimental background and the need to measure and refine a crystalline standard in each experimental condition.

A thorough knowledge of the amorphous and crystalline phases within materials, as well as their relative contributions and effect on resulting structurally based properties, will enable optimization of crystallization processes for use in many industrial and technological applications. This study constitutes a comparative approach to different methods for obtaining these crystalline/amorphous ratios in carbonate minerals.

REFERENCES

- Ameh, E.S. (2019): A review of basic crystallography and X-ray diffraction applications. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **105**, 3289–3302. DOI: 10.1007/s00170-019-04508-1.
- Gilmore, C.J., Barr, G., Paisley, L. (2004): High throughput powder diffraction. A new approach to qualitative and quantitative powder diffraction pattern analysis using full pattern profile. *J. Appl. Cryst.*, **37**, 231–242. DOI: 10.1107/S002188980400038X.
- Hammond, C. (2001): *The basics of crystallography and diffraction*, **137**, 2nd edn. Oxford University Press, New York, pp 194–197.
- O'Connor, B., & Raven, M. (1988): Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures. *Powder Diffraction*, **3(1)**, 2-6. DOI:10.1017/S0885715600013026.

Caracterización temporal de la hidroquímica del Río Tinto (SO Península Ibérica)

Gerardo Armando Amaya Yaeggy (1*), Maira Castellanos Vásquez (1), Carlos Ruiz Cánovas (1)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: gerardo.amaya@dc.uhu.es

Palabras Clave: minería de sulfuros, hidroquímica, contaminación. **Key Words:** sulfide mining, hydrochemistry, pollution.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático es una amenaza ante la disponibilidad y la calidad de los recursos hídricos, considerando que episodios de mayor intensidad de precipitación pueden dar lugar a un aumento de contaminantes presentes en las masas de agua superficiales y la mayor frecuencia de episodios de sequía intensa dará lugar a un mayor estrés hídrico (Bates, et al., 2008). Esto tendrá mayor incidencia en las zonas que tienen mayor afectación por actividades humanas (minería, pesca, agricultura, industria, etc.). El Río Tinto se sitúa en la Faja Pirítica Ibérica (SO España), lo cual le confiere unas características únicas, especialmente un pH ácido en torno a 2,5 y una elevada concentración de metal(oid)es debido a procesos de drenaje ácido de minas (AMD; acrónimo en inglés de acid mine drainage) (Olías et al., 2020). El AMD afecta al Río Tinto desde su origen, cercano al complejo minero de Peña del Hierro (Nerva), donde aguas abajo recibe lixiviados ácidos de distintas escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos que son fruto de años de actividad minera en la zona (Olías et al., 2010). A pesar de la confluencia de aguas naturales no afectadas por AMD, el río mantiene sus condiciones de acidez hasta su desembocadura en la Ría de Huelva. Sin embargo, estas condiciones varían a lo largo del tiempo debido a factores hidrológicos.

El objetivo de este trabajo, por tanto, es estudiar las variaciones hidroquímicas sobre el cauce principal del Río Tinto entre los años 1990 y 2022, y comparar los valores de concentración de contaminantes con el aporte de los principales vertidos que tienen lugar en las zonas mineras.

MÉTODOS

Para estudiar el cauce principal del Río Tinto se recopilaron los datos de una serie histórica de mediciones de parámetros fisicoquímicos registrados en distintos puntos de muestreo a lo largo de la demarcación hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras, obtenidos a través del portal de Medio Ambiente de la Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible de la Junta de Andalucía (<http://dma.agenciamedioambienteyagua.es/>). Se seleccionaron puntos de muestro a lo largo del cauce del río, obteniendo los valores medios del cauce principal de los parámetros fisicoquímicos en el periodo comprendido entre 1990 y 2022. Posteriormente, se realizó un control de calidad de los datos para realizar el tratamiento estadístico. En la zona de cabecera del Río Tinto se encuentra el Distrito Minero de Riotinto y Peña del Hierro. Dentro de esta zona se encuentran las tres principales fuentes de vertido de lixiviado ácido, identificadas como Alcojola, Túnel 11 y Túnel 16 (Ruiz Cánovas et al., 2014). Se realizaron muestreos de los vertidos para analizar sus características físico químicas. Con los resultados obtenidos de los muestreos se estimaron las ratios de las concentraciones presentes en los vertidos y se compararon con aquellos del cauce principal.

RESULTADOS Y DISCUSION

La evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica durante el período de tiempo desde 1990 al 2022 (Fig. 1) refleja, de modo general, que el punto estudiado presenta un valor medio de pH ácido (2,7) y conductividad eléctrica alta (3 mS/cm). Los valores de cationes y aniones corresponden principalmente a una facie sulfatada cálcica-magnésica, destacando las altas concentraciones medias de Mg (105 mg/L) y Ca (97 mg/L) y una concentración media de sulfatos muy elevada (2437 mg/L). Las aguas del Río Tinto presentaron elevadas concentraciones de metal(oid)es (Tabla 1) durante el periodo estudiado, con valores promedio de Co de 483 mg/L, Fe 312 mg/L) y Pb

(133 mg/L). Sin embargo, también se obtuvieron concentraciones significativas de Zn (46 mg/L), Ba (32 mg/L), Cu (21 mg/L), As (21 mg/L) y Mn (10 mg/L).

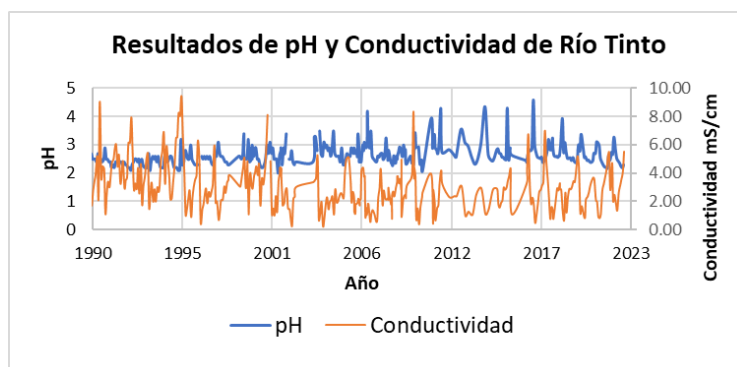


Fig 1. Evolución del pH y la conductividad eléctrica (CE) en los puntos de muestreo durante el periodo estudiado (1990-2022).

	n	media	min	max
Ba (mg/L)	88	31.8	3.9	248.0
Cu (mg/L)	351	21.2	0	296.3
Fe (mg/L)	261	312.2	0	4668.4
Mn(mg/L)	261	10.3	0.09	84.7
As (mg/L)	274	20.5	0	1249.0
Cd (mg/L)	271	0.2	0.001	2.0
Co (mg/L)	14	483.1	< /d	1090.0
Ni (mg/L)	48	0.2	0.001	1.0
Pb (mg/L)	423	133.6	0	1630.0
Zn (mg/L)	272	46.1	0.02	443.4

Tabla 1. Concentración de metal(oid)es en Río Tinto desde 1990 a 2022.

El Río Tinto recibe una gran cantidad de lixiviados ácidos muy contaminantes en su zona de cabecera, que coincide en gran parte con los puntos de vertido en el Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. Por medio de los muestreos realizados en estos puntos de vertido se han determinado las características fisicoquímicas del agua que se vierte. El pH que presentan los vertidos es ácido, con una media en torno a 2,3; llegando en algunos puntos a 1,1, con una conductividad eléctrica elevada, con una media en torno a 15 mS/cm; con un valor máximo de 42 mS/cm. Estos vertidos tienen elevadas concentraciones medias de metal(oid)es como Fe (3141 mg/L), Al (694 mg/L), Mg (726 mg/L) y Zn (205 mg/L). La contaminación que aportan estos vertidos al Río Tinto genera las condiciones extremas que presenta el río en la zona de cabecera, con un pH muy ácido, alta conductividad eléctrica y una concentración de metales y sulfatos muy elevada. Sin embargo, aguas abajo y fuera del distrito minero, el río no recibe más lixiviados ácidos, y los principales vertidos son aguas superficiales principalmente influenciadas por el agua de lluvia. La mezcla con las aguas de escorrentía y los procesos de adsorción y precipitación de minerales generan una atenuación natural de los contaminantes en el río a medida que el cauce se aleja de los vertidos ácidos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha sido financiado por el proyecto LIFEWATCH-INDALO (INFRAESTRUCTURAS CIENTÍFICAS PARA EL SEGUIMIENTO Y ADAPTACIÓN ANTE EL CAMBIO GLOBAL EN ANDALUCÍA).

REFERENCIAS

- Bates, B.C., Kundzewicz, Z.W., Wu, S., Palutikof, J.P. (2008): El Cambio Climático y el Agua. Documento técnico del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Secretaría del IPCC, Ginebra, 224 p.
- Ruiz Cánovas, C., Olías, M., Nieto, J.M. (2014): Metal(loid) Attenuation Processes in an Extremely Acidic River: The Rio Tinto (SW Spain). *Water Air Soil Pollut*, **225**, 1795 DOI: 10.1007/s11270-013-1795-7.
- Olías, M., Nieto, J.M., Miguel Sarmiento, A., Ruiz Cánovas. C. (2010): La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Junta de Andalucía. 166 p.
- Olías, M., Ruiz Cánovas. C, Macías, F., Basallote, M., Nieto, J.M (2020): The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals*, **10(7)**, 598. DOI: 10.3390/min10070598.

Estudio preliminar del cobalto en la Faja Pirítica Ibérica

Gonzalo Ares (1*), Carmen Conde (1), Fernando Tornos (1)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC-UCM, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: g.ares@csic.es

Palabras Clave: Cobalto, metales críticos, VMS, FPI. **Key Words:** Cobalt, critical metals, VMS, IPB

INTRODUCCIÓN

El Co es un componente esencial en las baterías de iones de litio empleadas en la mayoría de los ordenadores portátiles, teléfonos móviles y vehículos eléctricos. Se emplea en sectores tan diversos como industria química, metalurgia, pasando por la electrónica y la sanidad (McCullough, & Nassar, 2017). Es por ello que la demanda de Co haya aumentado en los últimos años, esperando que lo haga de manera exponencial en las próximas décadas (en 2022 la producción de cobalto en mina fue de 190kt, USGS, 2023; en 2030 se espera que la demanda sea de en torno a 210 kt, y de 270-600 kt en 2050, BGS, 2018). Sin embargo, a pesar de la alta demanda de este elemento, el suministro global es inestable principalmente por dos razones (Deetman et al., 2018; Yuan et al., 2019): más de la mitad de la producción de cobalto se extrae de un único país, la República Democrática del Congo (70% de la producción mundial en 2022, USGS, 2023; y el 98 % del cobalto se extrae como subproducto del cobre y níquel. En base a estas previsiones, la industria se ve obligada a buscar nuevas fuentes de Co que ayuden a satisfacer la demanda. Datos históricos (Marcoux et al., 1996; Tornos et al. 1998) indican que algunos de los grandes yacimientos de sulfuros masivos, fuente importante de metales base en Faja Pirítica Ibérica (FPI), están enriquecidos significativamente en Co (>300ppm) convirtiéndose en fuentes potenciales de extracción (Tharsis, Sotiel, Concepción, Valverde, etc.). Sin embargo, aún han sido poco estudiados y valorados económicamente. En este trabajo presentamos los primeros resultados del estudio que tiene como objetivo ampliar el conocimiento sobre el contenido de Co a escala de depósito, así como su localización -sulfuros masivos, stockwork o enriquecimiento secundario-, características mineralógicas (fases minerales discretas, nano inclusiones o como solución sólida), y posibles diferencias entre las mineralizaciones encajadas en pizarras o en rocas volcánicas.

ESTUDIO Y DISCUSIÓN

El estudio se está realizando en los yacimientos de Tharsis, Sotiel, Aznalcóllar-Los Frailes, Las Cruces, Río Tinto, Concepción, Valverde y Aguas Teñidas. Los primeros resultados de la investigación revelan que la distribución de Co es muy variable, tanto a escala de cinturón metalogénico como a nivel de depósito. Los valores más altos (0,2 wt% Co) se encuentran en intervalos métricos de los yacimientos de la zona meridional (Tharsis, Sotiel, Aznalcóllar-Los Frailes y Las Cruces), cuyas mineralizaciones encajan en pizarras oscuras y son ricos en Cu. Por el contrario, en los yacimientos de la zona septentrional, el Co presenta leyes más bajas, a excepción de Concepción cuyo valor medio es superior a los 325 ppm, alto en comparación con los yacimientos de Lomero Poyatos y Aguas Teñidas, cuyos contenidos medios no superan 82 y 65 ppm, respectivamente. Los primeros estudios mineralógicos y análisis de LA-ICPM han demostrado que el Co se puede encontrar tanto como elemento trazas en los sulfuros (pirita o calcopirita) en sustitución estequiométrica, y como fase mineral, en forma de granos de cobaltita (CoAsS), glaucodot ((Fe_{0,5}Co_{0,5})AsS) y alloclasita ((Co_{0,5}Fe_{0,5})AsS).

El estudio de Co como elemento traza de sulfuros se ha realizado mediante análisis de LA-ICPM en pirita en los yacimientos previamente mencionados. Los resultados preliminares muestran que de manera general el Co tiene una correlación positiva con Ni, Au y As. Así como una correlación positiva con el Bi en los yacimientos de Sotiel, Aznalcóllar-Los Frailes y Las Cruces. La distribución de Co no sólo es muy variable a escala de regional, sino también a escala de depósito. Por ejemplo, en el yacimiento de Tharsis se observa una gradación positiva del contenido de techo a muro del sulfuro masivo: desde valores entre 25-100 ppm a 500-600 ppm de Co, con niveles métricos superiores a los 1000 ppm. El Co presenta correlaciones negativas con el Au y As (-0,74 y -0,64, respectivamente). Sin embargo, As-Au tiene una buena correlación (0,77). De esta manera, parece que el enriquecimiento de Co de la

base del sulfuro masivo se debe a su presencia como elemento traza en la pirita. En el stockwork de Tharsis se han determinado los valores más altos de Au (4,45ppm), Co (0,18 wt%) y Ni (130ppm) así como la presencia sulfuroarseniuros ricos en cobalto diseminados dentro de la pizarra del stockwork (Fig.1). La variabilidad de Co y Ni parece estar asociada a la alta T^a de los fluidos hidrotermales de este tipo de mineralizaciones, los cuales producen una desestabilización de la estructura mineral en la pirita, aumentando la solubilidad del Co. Previamente, Tornos et al. (1998) han descrito la presencia de minerales como la cobaltina y glaucodot en la paragénesis mineral del stockwork. Por otro lado, el coenriquecimiento Co-Ni en los yacimientos ricos en Cu, ha sido observado en otros sulfuros masivos volcanogénicos (Lyell, Kidd Creek, Neves Corvo...), sugiriendo un enriquecimiento de estos metales en fluidos de alta temperatura (Walshe and Solomon, 1981; Hannington et al, 1999; Huston et al., 1995).



Fig 1: Diseminaciones de sulfuroarseniuros de cobalto, calcopirita y pirita en pizarra oscura. Muestra tomada del stockwork de Tharsis.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto EIS de Horizon Europe (contrato 101057357).

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a Tharsis Mining, Atalaya Mining, MATSA, Mineral Los Frailes y CLC por facilitarnos el muestreo de los testigos de perforación así como toda la información geológica.

REFERENCIAS

- Brown, T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Hobbs, S. F., Everett, P., ... Bide, T. (2018): World mineral production 2012-16. Nottingham, UK, British Geological Survey (BGS), **87**. (World Mineral Statistics).
- Deetman, S., Pauliuk, S., Van Vuuren, D. P., Van Der Voet, E., Tukker, A. (2018): Scenarios for demand growth of metals in electricity generation technologies, cars, and electronic appliances. *Environmental science & technology*, **52(8)**, 4950-4959. DOI: 10.1021/acs.est.7b05549.
- Hannington, M. D., Bleeker, W., Kjarsgaard, I. (1999): Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit: Part I. North, Central, and South orebodies. DOI: 10.5382/Mono.10.07.
- Huston, D. L., Sie, S. H., Suter, G. F., Cooke, D. R., Both, R. A. (1995): Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, **90(5)**, 1167-1196. DOI: 10.2113/gsecongeo.90.5.1167.
- Marcoux, E., Moëlo, Y., Leistel, J. M. (1996): Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, **31**, 1-26. DOI: 10.1007/BF00225392.
- McCullough, E. & Nassar, N. T. (2017): Assessment of critical minerals: updated application of an early-warning screening methodology. *Mineral Economics*, **30**, 257-272. DOI: 10.1007/s13563-017-0119-6.
- Tornos, F., González Clavijo, E., Spiro, B.F. (1998): The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): A proximal low-temperature shalehosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt: *Mineralium Deposita*. **33**, 150-169. DOI: 10.1007/s001260050138.
- USGS (2023): Mineral Commodity Summaries, January 2023.
- Van den Brink, S., Kleijn, R., Sprecher, B., Tukker, A. (2020): Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain. *Resources, Conservation and Recycling*, **156**, 104743. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104743.
- Walshe, J. L. & Solomon, M. (1981): An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes, and a six-component chlorite solid solution model. *Economic Geology*, **76(2)**, 246-284. DOI: 10.2113/gsecongeo.76.2.246.
- Yuan, Y., Yellishetty, M., Muñoz, M. A., Northey, S. A. (2019): Toward a dynamic evaluation of mineral criticality: Introducing the framework of criticality systems. *Journal of Industrial Ecology*, **23(5)**, 1264-1277. DOI: 10.1111/jiec.12920.

Unravelling remediation processes after six years of nanoscale zero-valent iron application to arsenic and mercury-polluted soil under field conditions

Diego Baragaño (1*), Lucía López-Toyos (2), Zuzana Vanková (3), Maria Antonia López-Antón (2), José Luis R. Gallego (4), Michael Komárek (3), Mar Gil-Díaz (5), Carmen Lobo (5), Gildas Ratié (6)

(1) Escuela Politécnica de Ingeniería de Minas y Energía. Universidad de Cantabria, 39300, Cantabria (España)

(2) Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono. INCAR-CSIC, 33011, Asturias (España)

(3) Department of Environmental Geosciences. Czech University of Life Sciences Prague, 16500, Prague (Czech Republic)

(4) Biogeoquímica ambiental y materias primas minerales - INDUROT. Universidad de Oviedo, 33600, Asturias (España)

(5) Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario. IMIDRA, 28800, Madrid (España)

(6) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. Université d'Orléans, 45071, Orléans (France)

* corresponding author: diego.baragano@unican.es

Key Words: soil pollution, remediation, arsenic, mercury, nanoparticles.

INTRODUCTION

Soil pollution is a global concern due to its importance for human survival and development. A common issue is the release of metal(loid)s, like As or Hg, from human activity to the soil, which can accumulate and pose health risks to organisms. Therefore, several remediation techniques have been developed, such as nanoremediation, which consists of the application of nanoparticles to the soil for immobilizing the pollutants (Díaz et al., 2023). One of the most extended nanomaterials is nanoscale zero-valent Fe (nZVI), which was revealed as an outstanding amendment for As and Hg immobilization due to its specific surface area (Baragaño et al., 2022). However, the long-term effects and mechanisms of nZVI transformation are not well understood, as most studies are performed in controlled conditions. In this context, our work was focused on deciphering the immobilization mechanisms after six years of nZVI application in an As and Hg polluted soil under field conditions.

METHODOLOGY

Site description and pilot experiment

The study was conducted in El Terronal mine, located in Asturias, north Spain. The soils in the area were affected by mining and metallurgical activities until the closure of the mine in the 1970s. The main pollutants in the soils are As and Hg, due to the dispersion of dust, mineral transport and smelting waste disposal. In 2016, this site was selected for the first time application of nanoscale zero-valent iron for remediating As and Hg polluted soils (Gil-Díaz et al., 2019). Soil properties are: pH=7; 3.3 wt% organic matter content; 3.5 wt% Fe content; 1 wt% As content and 0.15 wt% Hg content. The monitorization of the remediation approach revealed through leaching tests that the As and Hg mobility was severely decreased (74% and 86%, respectively) after 72 hours, and this effect was maintained along time for 32 months. After 6 years of nZVI application, new soil samples were taken for analysis. The first soil sample was collected from the polluted site, in the control area where the nZVI was not added. The second one was sampled in the treated soil where nZVI was applied at the dose of 5 wt%.

Synchrotron analysis

To determine the effects of nZVI on As speciation, soil samples were sieved (2 mm) and then embedded in epoxy resin to perform analysis on the polish surface at the NANOSCOPIUM beamline (SOLEIL synchrotron). First, nano-XRF analysis was used to map As, Hg and Fe; then, nano-XANES spectra collection was performed at the As K-edge (11.867 keV) on the As hotspots identified during the mapping to identify the As speciation, using commercial patterns to discriminate between As(III) and As(V). In order to evaluate the Hg speciation changes in the soil after nZVI application, soil samples were prepared as pellets of finely ground and homogenized powder. A set of reference compounds were also prepared as pellets: HgO, cinnabar (HgS), metacinnabar (HgS), HgCl₂, HgSO₄, corderoite (Hg₃S₂Cl₂), Hg complexed to humic acid, and Hg adsorbed to goethite. The Hg LIII-edge spectra XANES were collected at 70-80 K on CLAES beamline (ALBA synchrotron).

RESULTS AND DISCUSSION

The nano-XRF technique has enabled the determination of the As distribution in the soils, revealing two different types of As-bearing particles in the nZVI-treated soil. First, As-enriched particles without the presence of Fe have been identified, corresponding to As oxides, which are the mainly mining waste generated in the site. On the other hand, As-enriched particles corresponding to Fe oxides have been found, although As is distributed on their surface. The morphology of these aggregates differs from other major morphologies of Fe oxides found in the control soil (Fig. 1a), suggesting that they may correspond to those Fe phases originated from the oxidation of nZVI. The XANES analysis revealed the predominant presence of As(V) in both, treated and untreated soils. However, in the Fe oxide particles originated from nZVI oxidation, not only As(V) but also As(III) has been detected. Therefore, it is suggested that the main mechanism for As immobilization is the sorption of As(V) onto the surface of Fe phases originated in the soil, although the presence of As(III) indicates that oxidation-reduction process also occurred.

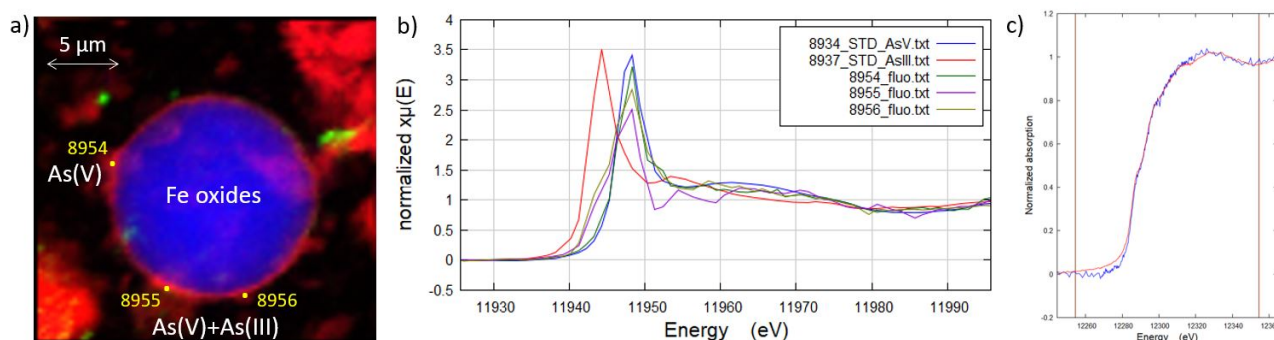


Fig 1. (a) Nano-XRF mapping of As (red), Hg (green) and Fe (blue) revealed an Fe oxide particle originated from nZVI oxidation in the treated soil. (b) Nano-XAS spectra of As patterns (As(III) and As(V)) and points located in soil revealed the presence of As(V) and As(III). (c) Hg LIII-edge spectra XANES of treated soil and the Linear Combination Fits (LCF).

The Hg LIII-edge spectra XANES, shown in Fig. 1c, and the Linear Combination Fits (LCF) demonstrated that the Hg solid speciation in the treated and untreated soil samples is mainly dominated by cinnabar, metacinnabar, and Hg adsorbed to goethite. No differences were found between samples.

CONCLUSIONS

The mobility of As and Hg is associated with only a small fraction of the total concentration of these elements in the soil. As a result, the effects of the immobilization processes on the As and Hg speciation could not be fully observed due to the resolution limitations. Nevertheless, the immobilization process of As was successfully characterized due to the spatial resolution analysis. Conversely, the results of Hg analysis did not revealed changes on Hg speciation, although, a High-Resolution XANES could allow us to decipher the minor Hg species with a better resolution.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank SOLEIL and ALBA synchrotrons for providing the synchrotron radiation facilities and specifically the NANOSCOPIUM and CLAESS beamline staff (A. Somogyi and L. Simonelli respectively) for their support.

REFERENCES

- Baragaño, D., Forján, R., Álvarez, N., Gallego, J.R., González, A. (2022): Zero valent iron nanoparticles and organic fertilizer assisted phytoremediation in a mining soil: Arsenic and mercury accumulation and effects on the antioxidative system of *Medicago sativa* L. *J. Hazard. Mater.*, **433**, 128748. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128748
- Díaz, A.M., Forján, R., Gallego, J.R., Benavente, L., Menéndez-Aguado, J.M., Baragaño, D. (2023): Nanoscale zero-valent iron mitigates arsenic mobilization and accumulation in *Sinapis alba* grown on a metal(loid)-polluted soil treated with a dunite mining waste-compost amendment. *Plant Soil*. DOI: 10.1007/s11104-023-05879-x
- Gil-Díaz M., Rodríguez-Valdés E., Alonso J., Baragaño D., Gallego J.R., Lobo M.C. (2019): Nanoremediation and long-term monitoring of brownfield soil highly polluted with As and Hg. *Sci. Total Environ.* **675**, 165-175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.183

Leached fine concrete waste's effect on mineral saturation in acid mine drainage

Cinta Barba-Brioso (1*), Joaquín Delgado (1), Domingo Martín (1), Antonio Romero-Baena (1), Paloma Campos (1), Isabel González (1)

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41014, Sevilla (España)

* corresponding author: cbarba@us.es

Palabras Clave: Índices de Saturación, Sulfatos, Oxihidróxidos. **Key Words:** Saturation Index, Sulphates, Oxyhydroxides.

INTRODUCTION

The difficulty in minimizing pollution derived from acid mine drainage (AMD) has led to incessant scientific work on AMD treatment, seeking to reduce its impact on natural watercourses and surrounding soils. Both passive reaction column-based systems (Delgado et al., 2019) and addition of reactive materials to flooded areas reveal a prolonged positive interaction in the medium and long term (Fernández-Caliani et al., 2022). The current European Union Waste Directive 2008/98/EC includes a reuse of construction and demolition waste (C&DW) of 70%. Despite efforts to reuse concrete waste, the fine fraction (<4mm) is still not included in the circular process for technical reasons in the recycling process (European Commission, 2016). Given this background, this study investigates the chemical speciation of mine waters after percolation through a layer of fine recycled concrete aggregate, which has successfully reduced the metal load of leachate (Barba-Brioso et al., 2022), in order to expand knowledge of the processes that have led to this success, and to be able to implement the experiment at a pilot level in the field.

MATERIALS AND METHODS

A 5L AMD sample was obtained from the Tinto River, on its way through the Cascajal water mill (Huelva), in November 2021. Two all-in-one samples of about 10 kg of C&DW were provided by two Spanish companies dedicated to waste management and revalorization: *Ecoinertes* and *Áridos El Soto*.

150 g of two recycled concrete aggregates < 4mm, called SF and EF, were disposed in filtering vessels, and leached 7 times with 150 ml of AMD over a month. The leachates (AMD-S-X and AMD-E-X) were filtered at 0.2 µm and analysed for pH, Eh and electrical conductivity with Crison equipment. Major and trace elements (S, Al, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, As, Cd and Pb) were analysed by ICP-OES in a Spectroblue TI instrument at the Microanalysis Service of the Research Services department of Seville University (CITIUS). At the end of the experiment, residual solids were studied by high resolution scanning electron microscopy (FEGSEM), to verify the remanent and the precipitated phases, on a FEI Teneo coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), acquired at 15 kV accelerating voltage to assist in the identification of accessory minerals of environmental concern.

RESULTS

Acidity of AMD (initial pH 2.4) was neutralized since the first leaching (mean pH 7.6). Electrical Conductivity was reduced to natural values (from 11.6 to below 6 mS cm⁻¹) and the extremely high oxidant potential (851 mV) was reduced to 477 mV. Dissolved element concentration in the original AMD, and leachates 1, 4 and 7 are shown in Table 1. Arsenic, cadmium and lead were under detection limits of the technique in all solutions. After leaching concrete aggregates, Al and Fe were depleted in the AMD, while Ca and Mg were added to solution. Sulphur was halved but was still present in leachates. Despite EF grains were coarser than SF, both aggregates behaved analogous, showing no effect of grain size distribution on the interaction with AMD.

The effect of leaching through the aggregates was immediate on AMD (Fig. 1). Original AMD (AMD-0) was rich in elements to form sulphates, oxyhydroxides, but physicochemical conditions only were compatible with saturation

of hydroniumjarosite $[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, lepidocrocite $[\text{FeOOH}]$, and schwertmannite $[\text{Fe}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{12}\cdot 13\text{O}_{16}\cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}]$ (missing from database).

Table 1. Element concentration in AMD and leachates obtained from the experiment.

TEST DAY	0	1	7	29	1	7	29
SAMPLE	AMD-0	AMD-S-1	AMD-S-4	AMD-S-7	AMD-E-1	AMD-E-4	AMD-E-7
Al mg/L	459	≤ 0.001	0.005	0.021	0.030	≤ 0.001	0.015
Ca mg/L	258	801	679	719	885	733	725
Fe mg/L	1059	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	0.091	≤ 0.001	0.008
Mg mg/L	376	341	489	388	333	473	468
S g/L	2.67	1.04	1.21	1.19	1.02	1.29	1.29
Zn mg/L	98.6	0.096	0.076	8.78	0.136	0.717	6.13
Cu mg/L	66.5	0.157	0.019	0.122	0.205	0.027	0.142

After reaction with aggregates, output waters saturation indices (Fig. 1) were variable in function of the presence or absence of Fe and Al. When remanent Fe was still in solution (AMD-E-1 and AMD-E-7) amorphous iron hydroxides $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})]$ and lepidocrocite were possible to form. When Al stayed in solution (except AMD-S-1 and AMD-E-4) pH and redox conditions could allow precipitation of several hydroxylated species like boehmite, diaspore or gibbsite (Delgado et al., 2009). This was extensible for rest of minerals considered to precipitate, which were Cu-retainers species like hydroxysulphates (antlerite, brochantite, langite) and hydroxides $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$.

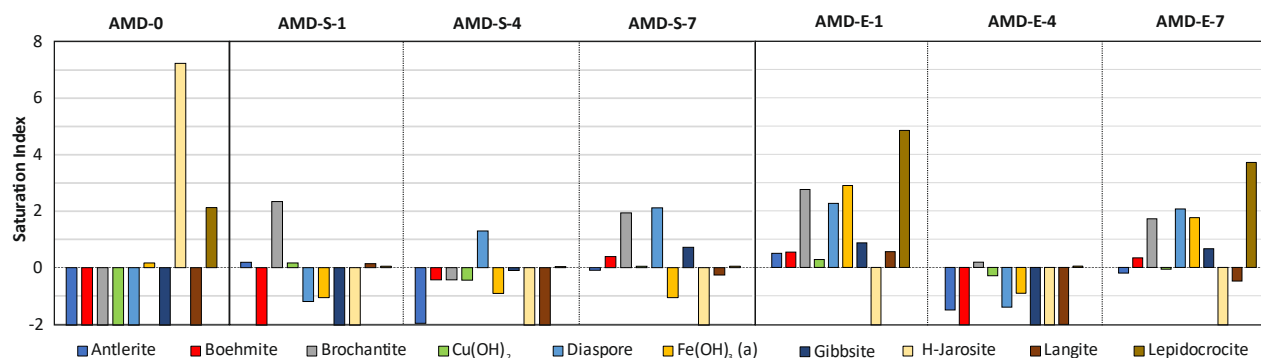


Fig. 1. Evolution of saturation indices of leachates along the experiment. A saturation index above zero indicates possible precipitation of the phase.

SEM images and EDS analysis revealed that waters mainly precipitated Al and Fe oxyhydroxides on the gypsum and silicate particles previously present in the aggregates. This oxyhydroxides showed traces of Cu, but Zn could not be seen by microscopy.

REFERENCES

- Barba-Brioso, C., Jiménez, J., Delgado, J., Martín, D., Romero-Baena, A.J., González, I. (2022): Comportamiento de áridos reciclados finos de hormigón en ensayos de remediación de drenaje ácido de minas. *Macla*, **26**, 22-23.
- Delgado J., Barba-Brioso C., Ayala D., Boski T., Torres S., Calderón E., López F. (2019): Remediation experiment of Ecuadorian acid mine drainage: geochemical models of dissolved species and secondary minerals saturation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 34854–34872. DOI: 10.1007/s11356-019-06539-3.
- Delgado J., Sarmiento A., Condesso De Melo M., Nieto J.M. (2009): Environmental impact of mining activities in the southern sector of the Guadiana Basin (SW of the Iberian Peninsula). *Water Air Soil Pollut.*, **199**, 323–341.
- European Commission (2016): Cost-Effective Recycling of CDW in High Added Value Energy Efficient Prefabricated Concrete Components for Massive Retrofitting of our Built Environment. DOI: 10.3030/723582.
- Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, I., Fernández-Landero, S., Barba-Brioso, C., Morales, E. (2022): Long-term sustainability of marble waste sludge in reducing soil acidity and heavy metal release in a contaminated mine technosol. *Appl. Sci.*, **12**, 6998. DOI: 10.3390/app12146998.

Age and origin of nodular ('grey') monazite from the Matamulas placer deposit (Ciudad Real, Spain)

Aratz Beranoaguirre (1), Sonia García de Madinabeitia (2), José Ignacio Gil Ibarguchi (2*), Pablo Martínez Salas (2), Enrique Burkhalter Thiebaut (3)

(1) Institute of Applied Geosciences. Karlsruhe Institut of Technology, 76131, Karlsruhe (Germany)

(2) Dpt. of Geology, Faculty of Science and Technology. University of the Basque Country UPV/EHU, 48940, Leioa (Spain)

(3) Quantum Minería SL, 28003, Madrid (Spain)

* corresponding author: josei.gil@ehu.es

Palabras Clave: Monacita, Edad U-Pb, Tierras Raras Ablación Láser, Placer. **Key Words:** Monazite, U-Pb age, Rare Earth Elements, Laser Ablation, Placer.

INTRODUCTION

Monazite and bastnaesite are the main sources of rare earth elements (REE), which are essential for many high technology applications. Unlike the magmatic yellow monazite, the nodular or grey monazite presents low contents of thorium and uranium. The formation of grey monazite is poorly understood and it is generally related to diagenesis or low-grade metamorphic processes that would liberate the lanthanides initially adsorbed on clays. The Matamulas (Ciudad Real) placer deposit is made of nodular grey monazite within unconsolidated alluvial sand and clay layers. The source area for the nodules is likely the middle Ordovician black slates from the surroundings as nodular monazite has been recognized in analogous formations within the Central Iberian and West Asturian Leonese zones (Luarca, del Rio, Pochico, with Calymene, etc. slates; e.g. Windle 1994). Previous studies of the Matamulas placer deposit have revealed its high economic potential due to the richness in monazite that make it the main of Europe in its class and one of the richest in the world in praseodymium and neodymium (cf. Vergara Espuelas 2019, for more information). In order to determine the age and conditions of formation of the nodules of grey monazite we have carried out a petrological and geochronological study whose main results are presented below.

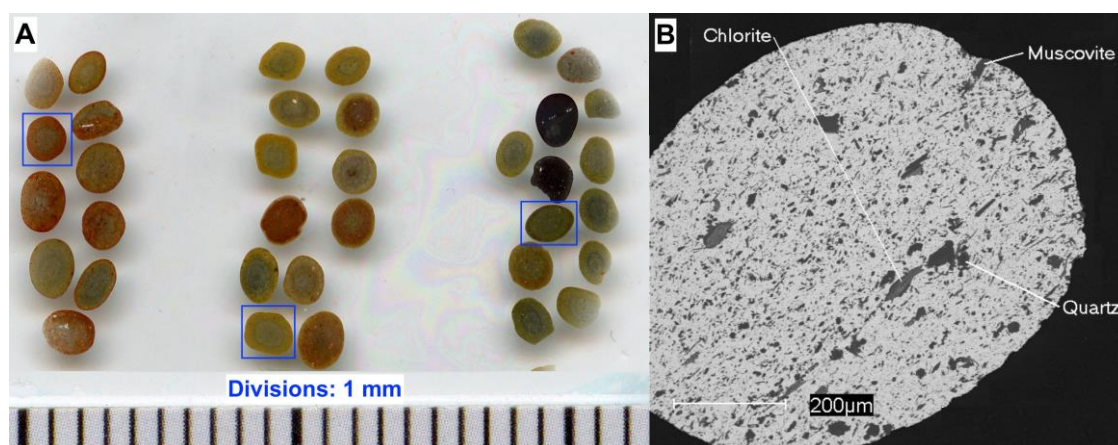


Fig 1. A. Monazite nodules of different colors showing elliptical to subrounded XY sections and macroscopic concentric color zoning. Nodules in blue boxes (left, ochre-red; center, ochre-yellow; right, grey) were analysed for U-Pb determinations. **B.** Aligned inclusions of phyllosilicates in monazite nodule.

PETROLOGY AND GEOCHRONOLOGY OF NODULAR MONAZITE

The nodules of grey monazite from Matamulas are 0.1 mm to 2 mm in size, display lenticular to subspherical shapes and concentric zoning. They present a variety of colors that allow to establish three main types: (ochre) red, (ochre) yellow and grey (Fig. 1A). Minute inclusions of other minerals are abundant and have been identified by XRD and EPMA as quartz, chlorite, muscovite, goethite and clay minerals. The inclusions of phyllosilicates often display a preferred orientation (Fig. 1B). Temperature estimates for chlorite included in monazite are ca. 165-230

°C (Lanari et al., 2014 formulation). Rare earth element distribution was checked on three nodules macroscopically different in colour: red, yellow and grey. They all show distinctly Nd enriched cores (up to 24 wt % Nd_2O_3), La and Ce increase towards the rims of the nodules (up to 21 wt % and 34 wt % La_2O_3 and Ce_2O_3 , respectively) and no significant difference among the three types of nodules distinguished (Fig.2). One nodule of each type (cf. Fig. 1A) has been analysed by means of LA-ICPMS at the Karlsruhe Institute of Technology using an Analyte Excite+, Teledyne excimer laser and a ThermoScientific ElementXR ICPMS. Approximately 50 U-Pb spot analyses were performed on each nodule. The results obtained in the three types of nodules are within the uncertainty of each other: red nodule 402 ± 2 Ma, yellow and grey nodules 399 ± 2 Ma.

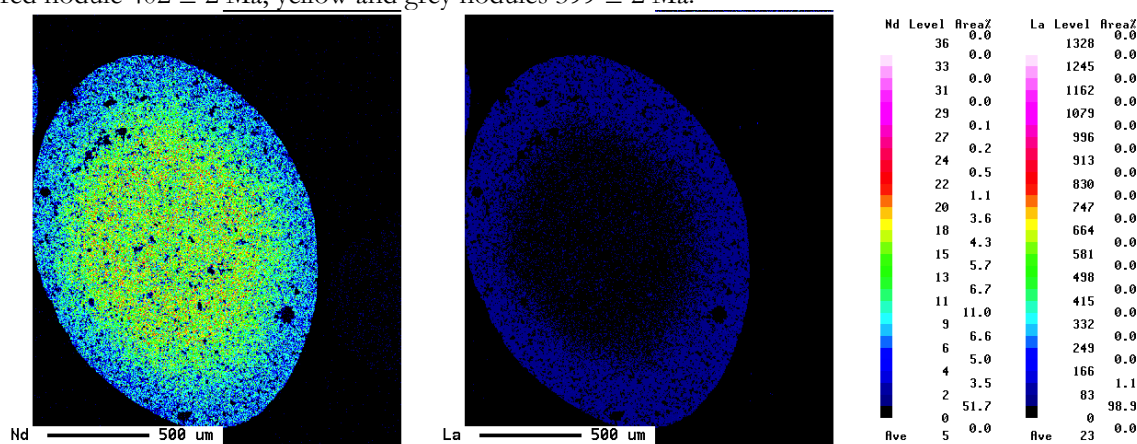


Fig 2. Compositional zoning in grey monazite nodule (Fig. 1A) with rich Nd core and La increase from core to rim (microprobe X-ray images).

INTEPRETATION

The ages of ca. 400 Ma obtained for the monazite nodules imply that their formation took place well after the deposition of the source rock units, the slates with Calymene considered as of Llanvirn age (472-464 Ma; Gutiérrez-Marco et al., 1984). Likewise, the age of ca. 400 Ma is too old to be considered that of a regional Variscan tectonothermal event, which would not be older than Carboniferous (≤ 359 Ma; Cohen et al., 2013). It would reflect therefore the age of a distinct event, likely related to the diagenesis or burial metamorphism of the black shale protoliths. This would be in agreement with similar findings elsewhere in the Variscan foldbelt of Europe where ages around 400 Ma have been established for nodular monazite, e.g. in Wales (Evans et al., 2002) and in Brittany (Tuduri et al., submit.). However, the preferred orientation of inclusions often observed within the monazite nodules still poses problems in the interpretation. According to the canonical understanding these would be remnants of stratification (S_0) variably flattened during the diagenesis/burial metamorphism of the sediments. Nonetheless, the fact that the inclusions may represent a mineral lineation within XY planes calls for some caution and more information for a definitive interpretation.

REFERENCES

- Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L., Fan, J.-X. (2013; updated): The ICS International Chronostratigraphic Chart. Episodes, **36**, 199-204.
- Evans, J.A., Zalasiewicz, J.A., Fletcher, I., Rasmussen, B., Pearce, N.J.G. (2002): Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window?. Journal of the Geological society, **159**, 619-622. DOI: 10.1144/0016-764902-066.
- Gutiérrez-Marco, J.C., Rábano, I., y Prieto, M. y Martín Chivelet, J. (1984): Estudio bioestratigráfico del Llanvirn y Llandeilo (Dobrotiviense) en la parte meridional de la Zona Centroibérica (España). Cuadernos de geología ibérica, **9**, 287-319.
- Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. (2014): A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: applications to P-T sections and geothermometry. Contributions to Mineralogy and Petrology, **167**, 968. DOI: 10.1007/s00410-014-0968-8.
- Tuduri, J., Pourret, O., Gloaguen, E., Lach, P., Janots, E., Colin, S., Gouin, J., Chevillard, Bailly, L. (2022): Formation of a utigenic grey monazite: a marker of palaeo-thermal anomaly in very-low grade metamorphic rocks?. Preprint. DOI: 10.31223/X5892R.
- Vergara Espuelas, R. (2019): Minería, mercados y precios de las tierras raras. Seminarios SEM, **13**, 67-66.
- Windle, S. J. (1994): The genesis of grey monazite. University of Southampton, Doctoral Thesis, 214pp.

Variación composicional de las fases de Ti-Nb-Ta en los distintos niveles estructurales del domo de Martinamor (Salamanca)

Daniel Bermejo-López (1*), Lorena Ortega Menor (1), Pedro Castiñeiras García (1), Elena Crespo Feo (1), Santos Barrios (2), Juan Gómez Barreiro (2)

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

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

* corresponding author: dabermej@ucm.es

Palabras Clave: Rutilo, Columbita, Niobio, Tántalo. **Key Words:** Rutile, Columbite, Niobium, Tantalum.

INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Sn-W de Morille-Martinamor está localizado en la zona centro-este de la provincia de Salamanca y ocupa una franja de aproximadamente 28 km E-O y 10 km N-S. Este distrito forma parte del domo extensional de Martinamor, el cual tiene una cierta inmersión hacia el oeste, por lo que las zonas más profundas afloran en la zona oriental (Fig. 1).

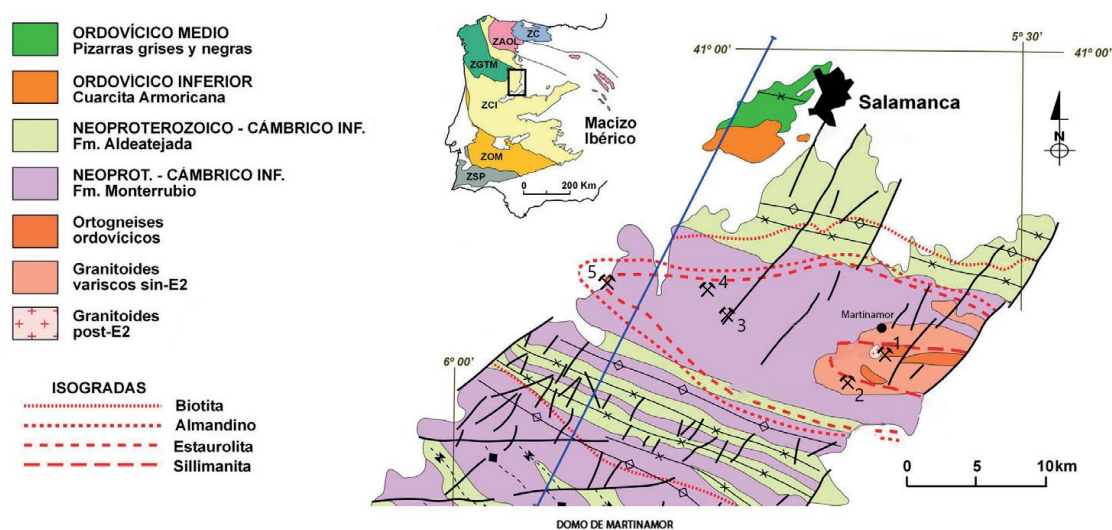


Fig 1. Mapa geológico del domo de Martinamor. Las minas a las que pertenecen las muestras estudiadas son, de E a W; 1) Atalaya (ATL). 2) Valle Largo (V.AL). 3) Adoración y María (AYM). 4) Berta y Pilar (BYP). 5) El Cubito (CUB). ZC; Zona Cantábrica. ZAOL; Zona Asturoccidental-leonesa. ZGTM; Zona de Galicia-Tras-Os-Montes. ZCI; Zona Centroibérica. ZOM. Zona de Ossa-morena. ZSP; Zona Sudportuguesa Editado de Martínez-Catalán et al. (2019).

Las mineralizaciones filonianas de Sn llevan asociadas fases de Ti-Nb-Ta en forma de rutilo y columbita, que suelen aparecer como inclusiones dentro de la casiterita o, de manera minoritaria, como pequeños cristales aislados dentro de venas de cuarzo. La distribución de estos óxidos en el distrito no es homogénea, observándose que en las zonas someras del domo, las inclusiones de rutilo y columbita que presenta la casiterita son considerablemente más abundantes que en las zonas profundas. El objetivo de este trabajo es caracterizar químicamente el rutilo y columbita que aparecen en los distintos niveles estructurales del domo.

QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS DE Ti, Nb, Ta

Los rutilos estudiados mediante microsonda electrónica muestran una variación composicional de E a O siguiendo una tendencia general a empobrecerse relativamente en Nb y enriquecerse en Ta. En la mina Atalaya tienen una composición media de 8,20 % peso (Nb_2O_5), descendiendo a 4,17 % peso de media en Valle Largo, y estando por

debajo del límite de detección en la mayoría de los rutilos analizados de la mina Adoración y María. No se ha detectado la presencia de Ta en la mayoría de los rutilos de estas tres minas. En la mina de Berta y Pilar, el contenido medio de Nb_2O_5 asciende hasta un 2,36 % peso y se observa la entrada de Ta en la estructura de estos óxidos alcanzando una media de 1,88 % peso (Ta_2O_5). En la mina de El Cubito, el Nb_2O_5 tiene un valor medio de 6,08 % peso y el contenido medio en Ta_2O_5 es de 15,15 % peso, alcanzando concentraciones máximas de hasta 42,21 % peso.

En cuanto a los óxidos de Nb-Ta analizados, las manganocolumbitas aparecen en las minas de Valle Largo y El Cubito (Fig. 2a). Estas presentan concentraciones de Nb_2O_5 entre 52,66 y 44,05 % peso y contenidos máximos de Ta_2O_5 de 29,78 % peso. Las ferrocolumbitas únicamente se han encontrado en El Cubito (Fig. 2a) y las concentraciones en Nb_2O_5 están comprendidas entre 65,71 y 72,66 % peso, mientras que los contenidos máximos en Ta son de 6,60 % peso.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los contenidos en Nb, Ta, Fe y Mn de estas fases se han proyectado en el diagrama triangular (Sn, Ti, W)-(Nb, Ta)-(Fe, Mn) (Fig. 2b), observándose que se ajustan a la línea de tendencia definida por la sustitución ideal: $3(\text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Fe, Mn})^{2+} + 2(\text{Nb, Ta})^{5+}$ (Cerný & Ercit, 1985) (Fig. 2b). Esto indicaría la sustitución catiónica predominante en estos minerales, aunque no se podría descartar la presencia de micro inclusiones de columbita-tantalita dentro de los rutilos.

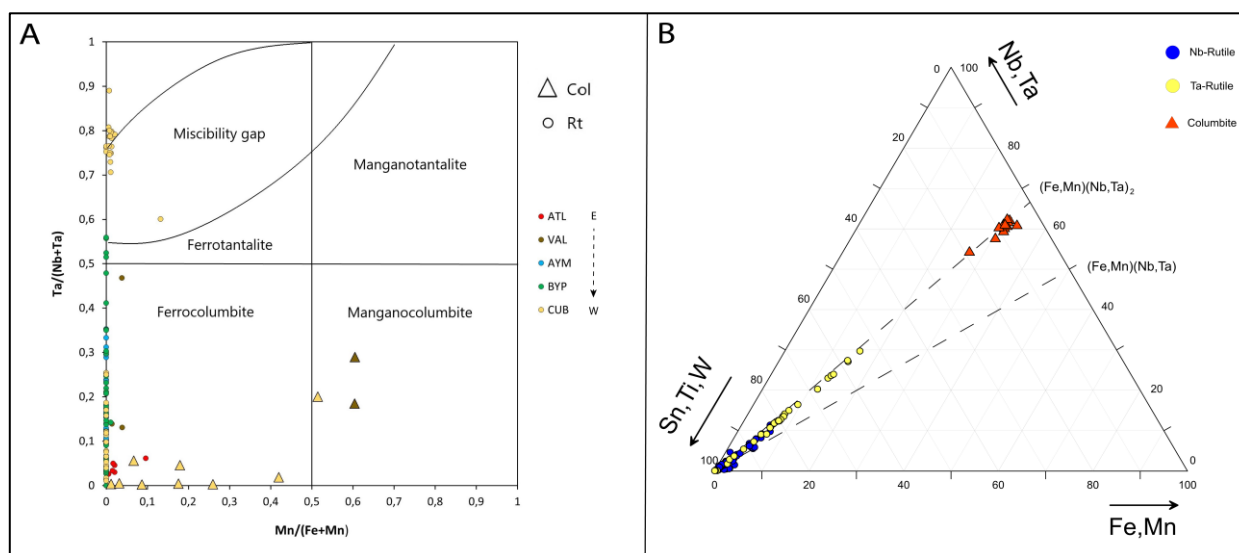


Fig 2. A) Diagrama $\text{Ta}/(\text{Nb}+\text{Ta}) - \text{Mn}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ con el rutilo y la columbita de las distintas minas proyectados. B) Diagrama ternario $(\text{Sn, Ti, W})-(\text{Nb, Ta})-(\text{Fe, Mn})$ con la proyección de la composición química del rutilo y la columbita estudiados.

Atendiendo a los resultados obtenidos en este trabajo se podrían definir distintas zonas con interés exploratorio para estas fases de Nb-Ta en el domo de Martinamor. De esta forma, las zonas con mayor potencial exploratorio para Nb serían las zonas estructuralmente más profundas (zona de la sillimanita, Fig. 1) en las que aparece manganocolumbita y rutilo rico en Nb. También hay una gran cantidad de ferrocolumbita en las zonas más someras del domo, próximas al techo del *detachment* extensional, donde se aproximan las isograsas metamórficas de la estauroлита y el almandino (Fig. 1). Por otro lado, las zonas con mayor interés para la exploración de Ta serían únicamente estas últimas zonas estructuralmente más someras en las que este elemento se concentra principalmente en el rutilo, llegando a presentar concentraciones máximas de hasta un 42,21 % peso. (Ta_2O_5).

REFERENCIAS

- Cerný, P. & Ercit, S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare element granitic pegmatites. *Bull. Mineral.*, **108**, 499-532.
- Martínez Catalán, J.R., Díez Balda, M.A.; Escuder Viruete, J., Villar Alonso, P., Ayarza, P., González Clavijo, E., Díez Montes, A. (2019): Cizallamientos dúctiles de escala regional en la provincia de Salamanca, en "Geo-Guías 11. XXX Aniv. de la Comisión de Tectónica de la SGE", Díaz Azpiroz, M., Expósito Ramos, I., Llana Fúnez, S., Bauluz Lázaro, B. Sociedad Geológica de España, 109-118.

Influencia de la humedad relativa en la cinética de cristalización del carbonato de calcio amorfo a calcita en un ambiente anóxico

Sarah Bonilla-Correa (1*), Maria P. Asta (1), Encarnación Ruiz-Agudo (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

* corresponding author: sbonilla@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato de calcio amorfo, Carbonato de calcio, Cinética de cristalización. **Key Words:** Amorphous Calcium Carbonate, Calcium Carbonate, Crystallization kinetics.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la formación de carbonato de calcio (CaCO_3) ha demostrado que los procesos de nucleación y crecimiento no clásicos tienen un papel fundamental, y en particular el carbonato de calcio amorfo (ACC) es muy relevante al actuar como fase precursora de la fase cristalina final (Demény et al., 2016 (a-b), Giuffrè, et al., 2015). Esto se ha encontrado tanto en carbonato de calcio en biominerales, como en un número importante de sistemas naturales, por ejemplo, espeleotemas, travertinos, tobas, etc. (Demény et al., 2016a). Esto sugiere que la formación de ACC parece ser más común de lo esperado. No obstante, se necesitan más conocimientos sobre la cristalización de ACC en condiciones de baja temperatura (0-25 °C) y diferentes humedades relativas para simular no sólo entornos marinos, sino también ambientes de baja temperatura como lagos, ríos, cuevas y/o sistemas de biomineralización de baja cantidad de agua en compartimentos vesiculares. Xu et al. (2006) y Asta et al. (2020) analizaron los cambios en el proceso de cristalización en condiciones ambientales aerobias, mostrando que la cinética de la cristalización es más rápida a humedades altas (<75%) y está influenciada por la cantidad de agua que hay en el ambiente. En este estudio, se analiza el proceso de transformación de ACC a calcita en un ambiente anóxico controlado, y el papel de la humedad relativa como parámetro fisicoquímico que influye en la cinética de cristalización. Los ensayos se hicieron dentro de una caja anaeróbica a una temperatura controlada de 20°C, diferentes humedades relativas (33%-95%) y en ausencia de CO_2 . Los carbonatos fueron muestreados periódicamente y se caracterizaron mineralógicamente mediante una serie de técnicas entre las que incluyen microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos (DRX) y espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Además, se realizaron experimentos de recristalización usando ciclos de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) y experimentos *in situ* usando microscopía de fuerza atómica (AFM).

METODOLOGÍA

El carbonato de calcio amorfo se sintetizó siguiendo el protocolo de Wang et al. (2017), basado en la precipitación espontánea tras la mezcla rápida de dos soluciones de 100 ml cada una: 50 mM de CaCl_2 (Sigma Aldrich, Anhydrous powder 97%) y otra de 50 mM Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, ReagentPlus $\geq 99.5\%$) a la que se le añaden 0.5 g NaOH (Fisher Scientific, pellet $\geq 97\%$). Para la mezcla, las soluciones fueron situadas en un bote de centrifuga separadas por una membrana de polipropileno, que se rompe por la fuerza centrífuga ejercida por una bola de acero de 5 g previamente puesta en la membrana. El bote se coloca en la centrifuga (Thermo Scientific Sorval ST 40) a 3500 rpm durante 3 minutos, para asegurar una mezcla rápida. El sólido obtenido se filtra con acetona (99%) a 4°C y se dejó secar durante 4-5 horas a temperatura ambiente en un desecador a vacío. Después se verificó por FTIR y DRX la naturaleza amorfa de los precipitados. El ensayo se realizó en una caja anaeróbica (Plas-Labs 855-AC, en atmosfera de nitrógeno) a 0.5 ppm de oxígeno y 0 ppm de CO_2 , donde las muestras se pusieron en desecadores con cinco soluciones salinas saturadas para controlar la humedad: MgCl_2 (33%), NaI (45%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60%), NaCl (75%), KNO_3 (95%), la cual se monitorizó con higrómetros con un error de precisión de $\pm 5\%$. Se muestrearon los sólidos a diferentes tiempos, y se analizaron con DRX, FTIR y SEM. Adicionalmente, se realizaron experimentos cíclicos de recristalización usando ESEM, a una temperatura de 2°C y variando la humedad relativa entre 70-100%, la muestra se dejó en contacto con agua durante 15 minutos y luego se bajó la humedad para ver los cambios

morfológicos. Además, se realizaron experimentos *in situ* en AFM, donde se observó la evolución de ACC tras añadir 40 μl de agua desionizada Milli-Q® siguiendo el proceso de cristalización a calcita a temperatura ambiente (24°C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros análisis mediante DRX y FTIR de las muestras tomadas a los 10 días de iniciar el experimento muestran que en la humedad relativa (HR) más baja (33 %) no ha habido recristalización del amorfo, a HR 45% el amorfo es la fase mayoritaria, pero se observan picos en el difractograma, que indican que ha comenzado la recristalización, lo cual se confirma con el espectro de FTIR, donde se ve el pico del amorfo (861 cm^{-1}) tiene un pequeño pico de 872 cm^{-1} , que corresponde a la calcita. En ambas muestras aún hay presencia de agua. En el difractograma de DRX a una HR 60% hay picos de vaterita y calcita. En el caso de HR 75 y 90% tanto en DRX y FTIR hay picos característicos de la calcita y no se observa presencia de agua, la variación entre los espectros es la intensidad de los picos.

En el ensayo en ESEM se observó como el amorfo comienza a mostrar bordes rectos en los bordes y como va cambiando en cada ciclo la morfología (Fig.1). En cada ciclo, cuando se baja la humedad a 70%, se observa cómo se van formando huecos en varias zonas y cómo crecen los cristales al pasar el tiempo. En el experimento en AFM después de estar en contacto la superficie con el agua desionizada al tiempo de reacción, las nanopartículas desarrollan facetas rectas y adquieren características romboédricas consistentes con la estructura cristalina de calcita. También, se encontraron diferencias en la adhesión entre la parte exterior y el centro de las nanopartículas.



Fig 1. Imágenes de ESEM: a) carbonato de calcio amorfo inicial, b) misma zona tras un ciclo de saturación de agua, c) zona recuadrada en b), mostrando un detalle de las morfologías formadas en el primer ciclo.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares de los ensayos en un ambiente anóxico y quitando la variable CO_2 , el cual influye en el proceso de cristalización, demuestran que la humedad relativa afecta directamente el tiempo de transformación del carbonato amorfo a calcita, confirmando otros trabajos que mostraban como a mayor humedad el proceso es más rápido. Los resultados de ESEM y AFM muestran como los agregados de nanopartículas esféricas de ACC desarrollan inicialmente caras rectas en los bordes y con el tiempo de la reacción se forma el cristal de calcita.

REFERENCIAS

- Asta, M. P., Fernandez-Martinez, A., Alonso, J., Charlet, L., Findling, N., Magnin, V., Ruta B., Sprung M., Westermeier, F., (2020): Nanoscale Ion Dynamics Control on Amorphous Calcium Carbonate Crystallization: Precise Control of Calcite Crystal Sizes. *J. Phys. Chem. C.*, **124**, 25645–25656.
- Demény, A., Németh, P., Czuppon, G., Leél-Óssy, S., Szabó, M., Judik, K., T., Stieber, J. (2016a): Formation of amorphous calcium carbonate in caves and its implications for speleothem research. *Science rep.*, **6(1)**, 1-10.
- Demény A., Czuppon G., Kern Z., Leél-Óssy S., Németh A., Szabó M., Tóth M., Wu C-C., Shen C-C., Molnár M., Németh T., Németh P., Óvári M. (2016b): Recrystallization-induced oxygen isotope changes in inclusion-hosted water of speleothems—Paleoclimatological implications. *Qua. Inter.*, **415**, 25-32.
- Giuffrè, A. J., Gagnon, A. C., De Yoreo, J. J., Dove, P. M. (2015): Isotopic tracer evidence for the amorphous calcium carbonate to calcite transformation by dissolution–reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **165**, 407-417.
- Wang, H. W.; Daemen, L. L.; Cheshire, M. C.; Kidder, M. K.; Stack, A. G.; Allard, L. F.; Neufeind, J.; Olds, D.; Liu, J.; Page, K. (2017): Synthesis and Structure of Synthetically Pure and Deuterated Amorphous (Basic) Calcium Carbonates. *Chem. Commun.*, **53** (20), 2942–2945.
- Xu, X., Han, J. T., Kim, D. H., Cho, K. (2006): Two modes of transformation of amorphous calcium carbonate films in air. *J. Phys. Chem. C.*, **110(6)**, 2764-2770.

Solubilidad de wolframita y casiterita en fluidos hidrotermales: modelo termodinámico

Iñigo Borrajo (1*), Fernando Tornos (1)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC-UCM, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: iborrajo@ucm.es

Palabras Clave: casiterita, wolframita, solubilidad. **Key Words:** wolframite, cassiterite, solubility.

INTRODUCCIÓN

Casiterita y wolframita se encuentran desigualmente enriquecidos en yacimientos de Sn-W asociados a rocas graníticas. En la mineralización de tipo filoniano, ambos metales pueden estar igualmente enriquecidos o uno predominar claramente sobre el otro. Sin embargo, su distribución sigue un patrón bien definido en casi todos los depósitos. La wolframita aparece confinada en las venas de cuarzo. Por otro lado, la casiterita se localiza principalmente diseminada en el borde de reacción entre las venas y el encajante granítico o metapelítico, donde se desarrolla una salbanda de moscovita o de moscovita-cuarzo. En este estudio, proponemos un modelo termodinámico que explica este desacoplamiento como resultado del diferente transporte hidrotermal del Sn y W.

CÁLCULO TERMODINÁMICO

El cálculo de equilibrio en sistemas acuosos es fundamental para entender y modelizar las características de sistemas hidrotermales fósiles, así como la mineralización y alteración hidrotermal asociada a estos. La aproximación numérica a este equilibrio se fundamenta en el cálculo del balance de carga y masa para diferentes reacciones. Estas se basan en un conjunto de constantes termodinámicas obtenidas experimentalmente o extrapoladas teóricamente para los complejos acuosos, gaseosos y minerales participantes en el sistema. En este estudio se utiliza el programa SOLVEQ-XPT para computar el equilibrio (distribución de especies acuosas) en fluidos acuosos a partir de unas determinadas condiciones (pH, salinidad, temperatura, etc.), en el sistema: W-Sn-Na-Fe-K-Cl. El programa también permite forzar el equilibrio con minerales o determinadas fugacidades de especies gaseosas. SOLVEQ-XPT trabaja a partir de una base de datos termodinámicos llamada SOLTHERM-XPT. Esta incluye los coeficientes de actividad para las especies incluidas, los datos de entalpía del agua y las constantes de estabilidad para todas las especies acuosas, gases y sólidos empleados. Todo esto da lugar a un modelo simplificado, pero capaz de generar información sobre el comportamiento del Sn y el W durante su transporte y precipitación hidrotermal.

CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES

Heinrich (1990) y Wood & Samson (2000) realizaron una amplia revisión sobre las condiciones de formación de los depósitos de Sn-W. Estos autores proponen que: tanto la casiterita como la wolframita precipitan principalmente durante una etapa oxidada y temprana en la paragénesis de estos yacimientos; la salinidad de los fluidos relacionados con este evento varía mayormente entre el 0 % y 15 % en peso, y más frecuentemente entre el 5 % y el 10 % (Fig. 1); la temperatura de precipitación de casiterita y wolframita oscila principalmente entre los 280 °C y los 400 °C y la presión entre los 30 MPa y los 300 MPa; la fugacidad de O₂ varía entre -37 y -27 (entre 300-400 °C), principalmente en el estrecho margen definido por los tampones cuarzo-fayalita-magnetita (QFM) y Ni-NiO (NNO) (Fig. 2A).

SOLUBILIDAD DE LA WOLFRAMITA Y LA CASITERITA EN FLUIDOS HIDROTERMALES E IMPLICACIONES EN SU TRANSPORTE Y PRECIPITACIÓN

La solubilidad de la casiterita y wolframita correlaciona positivamente con la temperatura y la salinidad y negativamente con el pH (Fig. 1). Un descenso en la temperatura de 350 °C a 280 °C en el fluido (a pH = 3.5 y 50 MPa), reduce la solubilidad de ambos minerales drásticamente, desde miles de ppm a decenas de ppm (Fig. 1A). Sin embargo, una neutralización del pH de 3.5 a 4.5 precipita prácticamente todo el Sn disuelto, mientras que, más de

100 ppm de W en equilibrio con wolframita son transportables a $\text{pH} < 5.5$ (a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 50 MPa ; Fig. 1B). Similarmente la fugacidad de O_2 influye severamente en la solubilidad de la casiterita, pero no en la de la wolframita (Fig. 2B).

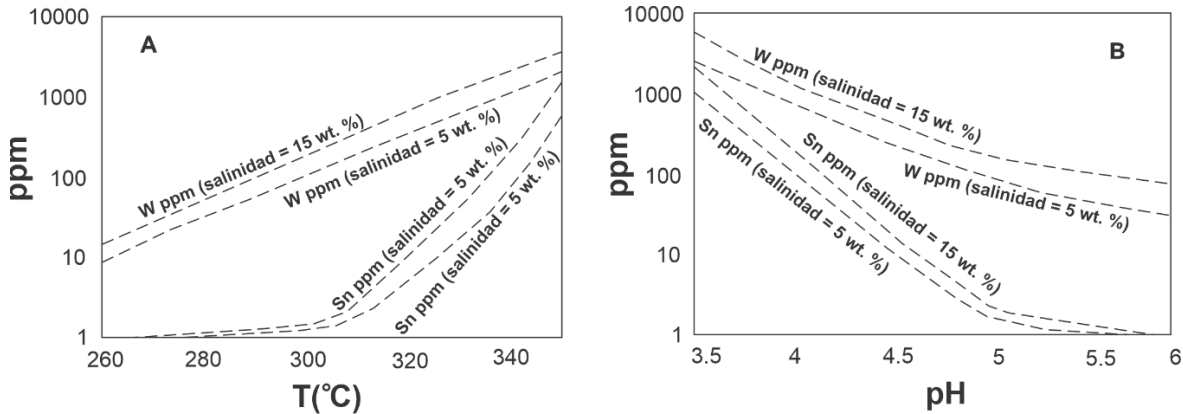


Fig 1. Solubilidad de wolframita (W ppm) y casiterita (Sn ppm) a 50 MPa y $f_{\text{O}_2} = -32$. A. ppm vs T, $\text{pH} = 3.5$. B. ppm vs pH; $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$.

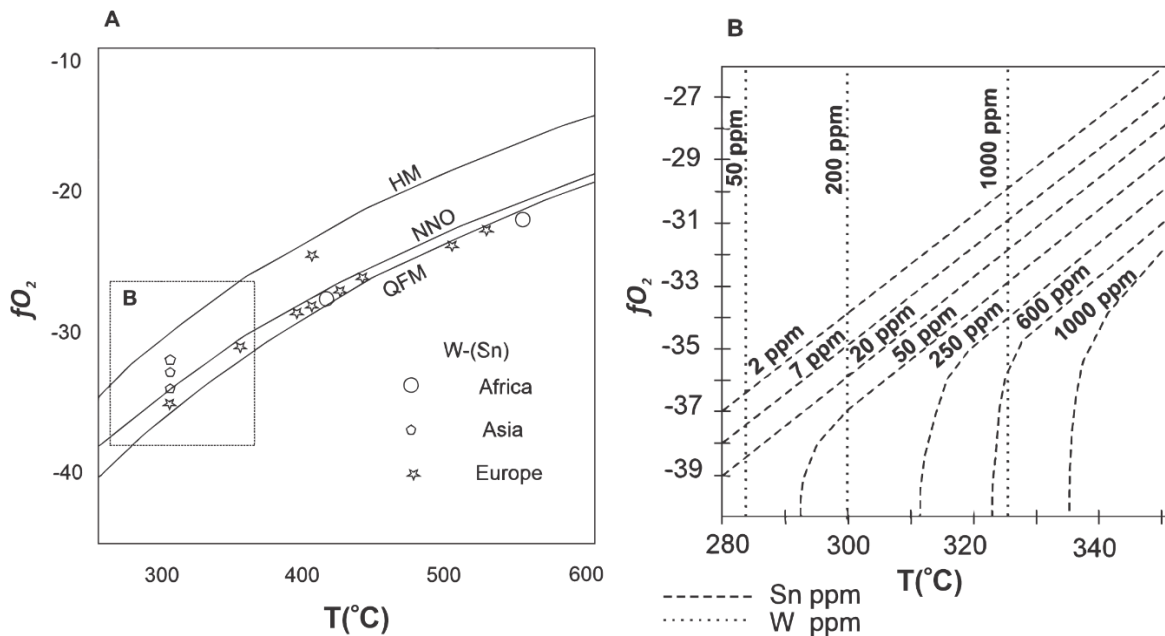


Fig 2. A. Diagrama representando las condiciones de formación de yacimientos W-Sn: f_{O_2} vs T (modificado de Wood and Samson, 2000). B. Solubilidad de wolframita (W ppm) y casiterita (Sn ppm): f_{O_2} vs T a 50 MPa, salinidad = 10 % en peso y $\text{pH} = 3.5$.

Los fluidos hidrotermales reducidos, ácidos ($\text{pH} < 3$) y calientes ($T > 350\text{ }^\circ\text{C}$) son capaces de transportar cientos de ppm de Sn y W. Se propone un modelo en el que la casiterita precipita durante la reacción de estos fluidos con la roca encajante. Por lo tanto, la temprana neutralización y oxidación de los fluidos, por la desestabilización de feldespatos y biotita (que contiene Fe^{3+}), a moscovita-cuarzo en el encajante, da lugar a un greisen rico en Sn y pobre en W. La wolframita precipitaría posteriormente en el interior de las venas por enfriamiento de los fluidos.

BIBLIOGRAFIA

- Heinrich, C. (1990): The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition: *Econ Geol.*, **85**, 457–481.
 Wood, S.A. & Samson, I.M. (2000): The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m. *Econ. Geol.*, **95**, 143–182.

Chemical and mineralogical characterization of cemented arsenic-containing mine wastes

Daniella de los Ángeles Brenes Marín (1), Esther Álvarez-Ayuso (2), Ascensión Murciego (3*)

(1) Higher Polytechnic School of Zamora. University of Salamanca, 49029, Zamora (Spain)

(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), 37008, Salamanca (Spain)

(3) Department of Geology. University of Salamanca, 37008, Salamanca (Spain)

* corresponding author: murciego@usal.es

Palabras Clave: Arsenopirita, escorodita, arseniatos de Ca (Fe), (oxihidr)óxidos de Fe, cementación. **Key Words:** Arsenopyrite, scorodite, Ca (Fe)-arsenates, Fe (oxyhydr)oxides, cementation.

INTRODUCTION

Arsenic is listed as a priority pollutant, being regarded as one of the most toxic elements, causing serious environmental and health impacts. This element, commonly in the form of arsenopyrite (FeAsS), is present in a great variety of ore deposits. The exploitation of these deposits for the economic ore minerals has provoked a large legacy of As in mine wastes. Measures should be adopted to manage these wastes and so to prevent further As spreading to the environment. Cementation can be an affordable technique to deal with this kind of mine wastes. The main objective of this study is to perform the chemical and mineralogical characterization of As-containing mine wastes subjected to cementation processes.

MATERIALS AND METHODS

The cementation process was carried out using mine waste samples rich in arsenopyrite (As) and scorodite (Es) from the former dumps of the Barruecopardo mine, the most important tungsten deposit in Spain. The chemical and mineralogical characterization was performed on cemented samples using Ordinary Portland cement (OPC) and calcium hydroxide (Ca(OH)₂) as binders, a binder:mine waste ratio of 30:70 wt%, and an OPC:Ca(OH)₂ ratio of 90:10 wt% in the binder mixture. These samples were selected considering their low leachable As contents (< 2 mg/kg, the limit value for acceptance at non-hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC)), as determined previously from the environmental characterization of mine waste samples cemented under different conditions (Brenes Marín et al., 2022). X-ray diffraction powder method, polarized light microscopy (transmitted and reflected light), and electron microprobe were employed for their chemical and mineralogical characterization.

RESULTS AND DISCUSSION

In the diffractograms of both samples, the minerals of the original mine wastes are present. It is worth noting the abundance of quartz and muscovite. Ettringite and portlandite from the cementing agent (from OPC and Ca(OH)₂, respectively) and minor microcline and albite also appear. Higher proportion of arsenopyrite over scorodite is observed in the As sample whereas higher proportion of scorodite over arsenopyrite is found in the Es sample.

The microscopic study of the As sample reveals that arsenopyrite is the main mineral, appearing mostly unaltered, sometimes with scorodite on its edges and fractures and, occasionally, in more altered crystals. The presence of phases of orange and reddish tones, with a laminar habit, that seem isotropic, stands out. These phases appear on the edges and fractures of arsenopyrite, on the edge of phases of intense red color, cracked, close to arsenopyrite, and also forming spherical aggregates with retraction cracks (Fig. 1a). Additionally, thin reddish-orange films are observed on these aggregates, scorodite, quartz, and muscovite. Colorless areas appear in the cementing agent and in contact with the orange and reddish phases. The spot chemical analyses show that the phases with a laminar habit could correspond to Ca arsenates (As₂O₅: 22.18-39.37%, CaO: 15.49-38.61%), those that appear in spherical aggregates, to As-Ca-Fe-(K) compositions, and the deep red phases, to Fe (oxyhydr)oxides (Fe₂O₃: 51.11-54.34%, As₂O₅: 14.58-15.87%, CaO: 10.13-10.68%). In the cementing material, the contents of Ca, Si, Al and Mg stand out, with an As₂O₅ content of 0.57%. The colorless areas observed in it correspond to calcium arsenates (As₂O₅: 29.19-

38.27%, CaO: 34.48-37.36%). In the Es sample, the arsenopyrite appears partially and totally altered to scorodite on edges, fractures and following certain crystallographic directions. The scorodite and the aggregates of quartz and muscovite are covered by discontinuous films of orange and reddish tones. The presence of reddish-brown grains with cracks due to hydraulic shrinkage stands out, with relicts of arsenopyrite inside, which correspond to scorodite covered by films of the aforementioned color (Fig.1b); around them, colorless zones are observed in the cementing agent. There are also smaller reddish grains finely dispersed in the cementing agent. The chemical analyses carried out on the grains with cracks correspond to mixtures of scorodite and films of Fe (oxyhydr)oxides and cementing material (As₂O₅: 42.68-50.72%, Fe₂O₃: 33.48-36.98%, CaO: <dl-3.35%, K₂O: <dl-2.36%). Liu et al. (2007) revealed the effectiveness of Ca²⁺ to increase the precipitation of Fe (oxyhydr)oxides and the subsequent effects on the coprecipitation of arsenic with them. In contact with the cementing agent, possible calcium arsenates have been identified (CaO: 31.54%, As₂O₅: 30.09%). The colorless areas in the cementing agent present compositions rich in calcium (CaO: 26.82-46.49%) with variable arsenic contents (As₂O₅: 0.42-38.7%). Orange, reddish and reddish-brown phases have not been detected by X-ray diffraction, probably because of their low amounts (< 5%) or their amorphous character.

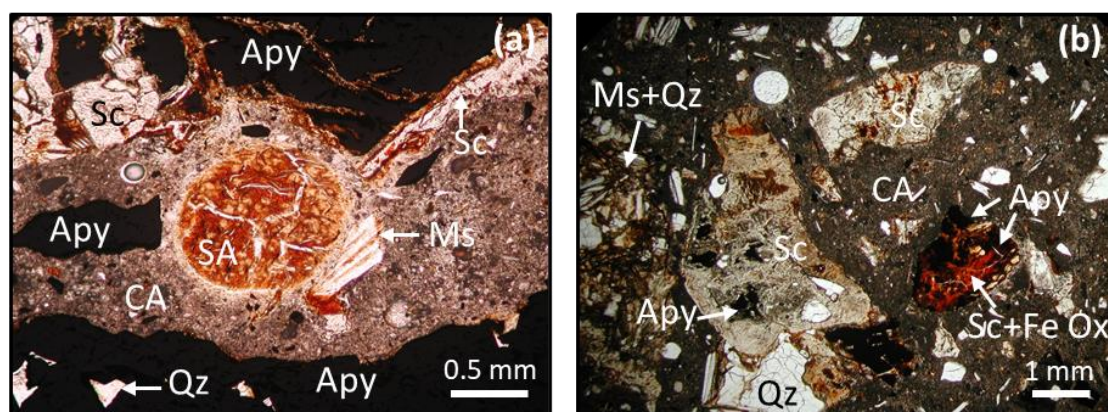


Fig 1. Microscopy images in transmitted light (one polarizer) of As (a) and Es (b) cemented samples. Apy: arsenopyrite, Sc: scorodite, Qz: quartz, Ms: muscovite, SA: spherical aggregates, Fe Ox.: Fe (oxyhydr)oxides, CA: cementing agent.

CONCLUSIONS

The scorodite as well as the phases mostly containing Fe, As, and Ca (possible Fe+Ca arsenates), Fe (oxyhydr)oxides, and calcium arsenates seem to be the responsible for the arsenic leaching decrease from the studied cemented mine wastes. The formation of these phases is linked to the cementation process. The incorporation of calcium (as hydrated lime) to the chemical formulation of cementing agent promotes the immobilization of arsenic through the aforementioned phases, thus boosting the arsenic leaching decrease.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovacion (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigacion (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), EU, and the project “CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unit of Excellence”, funded by the Junta de Castilla y León (Spain) and cofinanced by the EU (European Regional Development Fund (ERDF) “Europe drives our growth”).

REFERENCES

- Brenes Marín, D., Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E. (2022): Cementation processes of arsenic-bearing mine wastes to mitigate environmental risks. *Macla*, **26**, 32-33.
- Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. *Off. J. Eur. Commun.*, L11, 27-49.
- Liu Ruiping, L.X., Xia Shengji, Y.Y., Wu, R., Li, G. (2007): Calcium-Enhanced Ferric Hydroxide Co-Precipitation of Arsenic in the Presence of Silicate. *Water Environ. Res.*, **79(11)**, 2260- 2264.

Application of encapsulation processes to stibnite mine wastes

Marina Campos-Ballesteros (1), Ascensión Murciego (2), Esther Álvarez-Ayuso (1*)

(1) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), 37008, Salamanca (Spain)

(2) Department of Geology. University of Salamanca, 37008, Salamanca (Spain)

* corresponding author: esther.alvarez@irnasa.csic.es

Palabras Clave: Antimonio, Estibina, Encapsulación, Lixiviación **Key Words:** Antimony, Stibnite, Encapsulation, Leaching

INTRODUCTION

The exploitation of antimony (Sb) ores to satisfy the growing demand and use of Sb and its compounds in numerous industrial applications represents a serious environmental issue (Zhang et al., 2021). Stibnite (Sb_2S_3) is the main exploitable form of Sb existing in nature (Shtangeeva et al., 2011). After ore extraction, large quantities of mine wastes are generated and exposed to the environment. Under atmospheric conditions stibnite oxidizes, releasing Sb to the surrounding mining area and environment, threatening the ecosystem and human health due to the toxic effects of this element on most organisms. There is an urgent need to develop methods to prevent the stibnite oxidation and the concomitant release of Sb from mine wastes so as to attenuate environmental pollution and preclude the negative impacts of this priority pollutant. The main objective of this study was to assess the application of encapsulation processes to stibnite to reduce its oxidation and/or to retain the released Sb.

MATERIALS AND METHODS

Stibnite samples of 2-5 mm particle size fraction were employed in this study. These samples were collected from the San Antonio mine in Badajoz (Spain), the most important Sb mine in Spain exploited until 1986 (Liso et al., 1991). Stibnite samples were characterized to determine their mineralogical composition and their leaching behavior. The mineralogical composition was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer. The leaching behavior was evaluated according to two leaching tests: 1) the European leaching test EN 12457-4 (2002) and 2) the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) (EPA Test Method 1311, 1992), followed by analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) using a Varian 720-ES spectrometer.

The encapsulation processes of the stibnite samples were performed using FeSO_4 in an acid medium (HNO_3 0.1 M) as a precursor for coating and H_2O_2 (10%) as an oxidizing agent. A solid/liquid (kg/L) ratio of 1/7.5 and a $\text{Fe}/\text{Sb}_{\text{leachable}}$ molar ratio of 100 were employed. Following this process, a stirring stage for 30 minutes and a subsequent equilibration period for 24 h at room temperature were carried out. Then, the treated stibnite samples were filtered under vacuum and heat treated for 24 h in an oven at different temperatures (30 °C, 50 °C, 100 °C and 150 °C). Encapsulated stibnite samples were analyzed to determine their leachable Sb concentration according to the European standard EN 12457-4 (2002) and the TCLP (EPA Test Method 1311, 1992). The coating derived from the encapsulation process showing the best general behavior to mitigate the Sb leaching was analyzed for its mineralogy by XRD and for its chemical composition by microwave-assisted aqua regia digestion (conditions: 190 °C and 15 min) and further analysis by ICP-AES.

RESULTS AND DISCUSSION

As determined by XRD, stibnite samples were mainly composed of stibnite and quartz, together with some dolomite (Fig 1. (a)). According to the European standard EN 12457-4 (2002), the leachable Sb content of untreated stibnite samples showed an average value of 341.9 mg/kg, which greatly exceeds the limit value (5 mg/kg) established for the acceptance in landfills of hazardous waste (Council Decision 2003/33/EC). The Sb concentration released from stibnite samples pursuant the TCLP had an average value of 3.9 mg/L, which importantly surpasses the limit (0.6

mg/L) for the characterization of wastes as toxic, set at 100 times the US EPA drinking water standard (Guo et al., 2014).

All encapsulation processes significantly reduced the leachable Sb concentrations of stibnite samples; decreases reached values of approximately 99% (Fig 2). Furthermore, all values according to the standard EN 12457-4 (2002) (Fig 2. (a)) and the TCLP (Fig 2. (b)) were below the limit established for acceptance in hazardous waste landfills and below the limit set for the characterization of waste as toxic, respectively. In general, the best performance was achieved when the treated samples were heated at the lowest temperature (30 °C). Under these conditions, the Sb leaching showed average values of 1.4 mg/kg and 0.06 mg/L according to the standard EN 12457-4 (2002) and the TCLP, respectively.

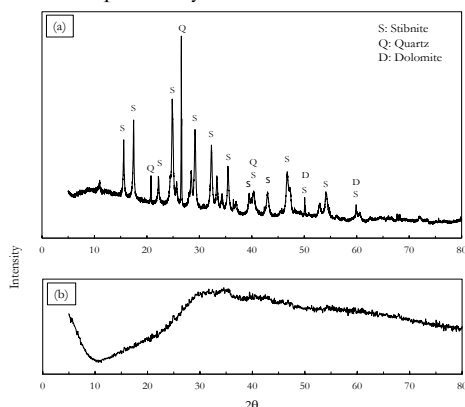


Fig 1. Representative XRD patterns. a) Stibnite samples and (b) Coating.

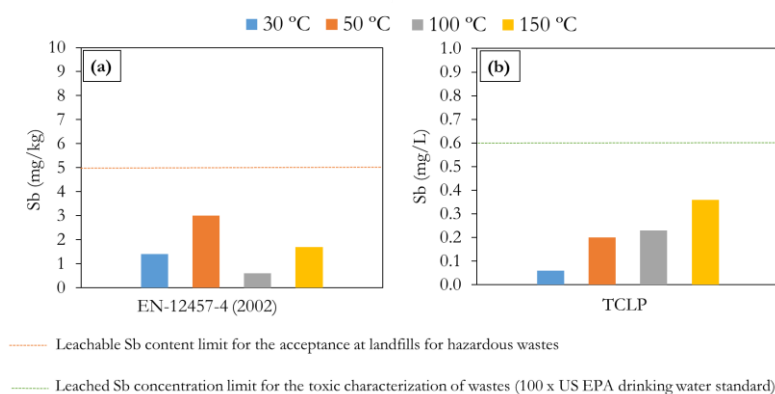


Fig 2. Leachable Sb contents in treated stibnite samples. (a) European Leaching Test EN 12457-4 (2002) and (b) TCLP.

The XRD of the orangish coating present on the treated stibnite samples heated at a temperature of 30 °C (Fig 1. (b)) revealed that it was composed by an amorphous phase. The corresponding chemical analyses showed that Fe, S, and Sb were the major elements composing such coating, with contents having values of 51.1 wt% Fe₂O₃, 25.2 wt% SO₃, and 7.2 wt% Sb₂O₅.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovacion (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigacion (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), EU, and the project “CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unit of Excellence”, funded by the Junta de Castilla y León (Spain) and cofinanced by the EU (European Regional Development Fund (ERDF) “Europe drives our growth”).

REFERENCES

- Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. Off. J. Eur. Commun., **L11**, 27-49.
- EN-12457-4 (2002): Characterization of Waste - Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges - Part 4: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 L/kg for Materials with Particle Size below 10 mm (Without or With Size Reduction). European Committee for Standardization, Brussels.
- Guo, X., Wang, K., He, M., Liu, Z., Yang, H., Li, S. (2014): Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors. J. Environ. Sci. (China), **26**, 1549-1556.
- Liso, M.J., Rincón, J.M., Casillas, R. (1991): Presencia de CaSbO₄ en La Codosera (Badajoz). Stvd. Geol. Salmant., **XXVII**, 197-206.
- Shtangeeva, I., Bali, R., Harris, A. (2011): Bioavailability and Toxicity of Antimony. J. Geochem. Explor., **110**, 40-45.
- EPA Test Method 1311 (1992): Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Code of Federal Regulations, 40 CFR Part **261**, Appendix II. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Zhang, Y., Ding, C., Gong, D., Deng, Y., Huang, Y., Zheng, J., Xiong, S., Tang, R., Wang, Y., Su, L. (2021): A review of the environmental chemical behavior, detection and treatment of antimony. Environ. Technol. Innovat., **24**, 102026.

Caracterización hidroquímica de los tramos no afectados por drenaje ácido de mina en la cuenca del Río Tinto

Maira Castellanos Vásquez (1*), Gerardo Armando Amaya Yaegy (1), Carlos Ruiz Cánovas (1)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: maira.castellanos@dct.uhu.es

Palabras Clave: Aguas superficiales, Hidroquímica, Contaminación. **Key Words:** Surface waters, Hydrochemistry, Pollution.

INTRODUCCIÓN

El Río Tinto se encuentra en el suroeste de la Península Ibérica y discurre principalmente sobre materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Este río es conocido mundialmente por sus extremas condiciones de contaminación desde su nacimiento hasta su desembocadura, con valores de pH extremadamente bajos en el agua y una alta concentración de metal(oid)es y sulfatos (Olías et al., 2020). Distintos factores naturales y antrópicos hacen que el Río Tinto cuente con unas condiciones únicas; sin embargo, las condiciones actuales en la cuenca se atribuyen principalmente a las actividades mineras que se han llevado a cabo en la zona durante más de 5.000 años (López-Bellido et al., 2018), que han puesto en contacto un enorme volumen de residuos ricos en sulfuros a condiciones atmosféricas.

Los residuos mineros que contienen sulfuros pueden generar drenaje ácido de mina (AMD; acrónimo en inglés de acid mine drainage) al entrar en contacto con oxígeno y agua, liberando acidez y gran cantidad de sulfatos y metal(oid)es tóxicos (e.g. Fe, Cu, Zn, Cd, Pb) al medio acuático, afectando gravemente la calidad del agua y al ecosistema del río (Olías et al., 2010; Nieto et al., 2007). Pese a las extremas condiciones de contaminación a lo largo del cauce principal del Río Tinto, aguas abajo de la zona minera se unen diferentes afluentes que no presentan un alto grado de afección por AMD, por lo que han sido menos estudiados que el río.

El objetivo de este trabajo, por tanto, es estudiar las variaciones hidroquímicas de las aguas superficiales no afectadas por AMD en la cuenca del Río Tinto a largo plazo y comparar los valores de concentración de contaminantes en los distintos puntos a partir de la información disponible de la Red Oficial de Control de Calidad de la Junta de Andalucía.

MÉTODOS

Se recopilieron los datos de una serie histórica de mediciones de parámetros fisicoquímicos registrados en distintas estaciones de muestreo a lo largo de la Demarcación Hidrográfica Tinto, Odiel y Piedras, obtenidos a través del portal de Medio Ambiente de la consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible de la Junta de Andalucía (<http://dma.agenciamedioambienteyagua.es/>).

Para estudiar los afluentes no afectados por AMD en la cuenca del Río Tinto, se analizó el comportamiento y la evolución temporal de los principales parámetros fisicoquímicos y concentraciones de metales en el periodo comprendido desde 2008 hasta 2022, obteniendo los valores medios de las masas de agua que a priori no tienen afección por AMD, a diferencia del curso principal, que presenta una evidente contaminación. La selección de los puntos de muestreo está condicionada por ser puntos oficiales de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y se realizó en base a la disponibilidad, cantidad de datos y la ubicación. Posteriormente, se llevó a cabo un control de calidad de datos y análisis estadístico mediante programas como Excel y Origin Pro 8.6.

En este contexto, se identificaron 5 puntos de muestreo de tramos no afectados: arroyo del Gallego (MA1), rivera Cachán (MA2), rivera Casa Valverde (MA3), rivera del Jarrama II (MA4), río Corumbel (MA5). Para caracterizar estos cursos de agua según sus facies hidrogeoquímicas, se elaboraron diagramas Piper para su representación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evolución temporal de los principales parámetros y elementos estudiados durante un largo período de tiempo refleja, de modo general, que todos los puntos estudiados presentan valores medios de pH próximos a neutros (7.4-7.7), conductividades eléctricas bajas (0.1-04 mS/cm) y concentraciones de metal(oid)es bajas.

Estas aguas presentan facies tanto bicarbonatadas cálcico-magnésicas como cloruradas mixtas (Fig.1). Las características fisicoquímicas de estos cursos de agua están directamente relacionadas por la litología de los materiales que atraviesan como por la influencia de las actividades que tienen lugar en su cuenca de drenaje, situándose en su mayoría sobre las rocas del grupo PQ (pizarras y cuarcitas) de la FPI y otras asociadas a calcarenitas y rocas intermedias (andesitas y hialoclastitas andesíticas).

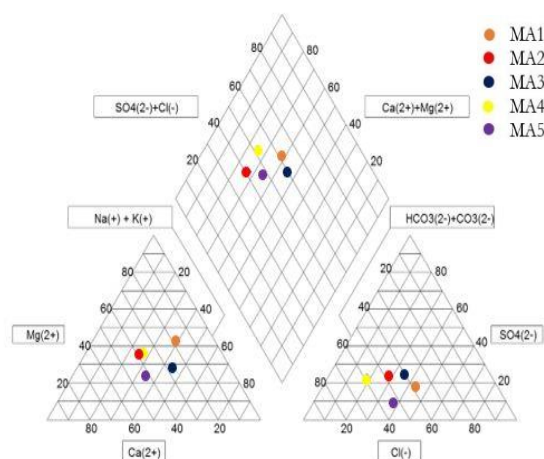


Fig 1. Diagrama Piper de las muestras estudiadas.

Los tramos no afectados por AMD que se estudiaron juegan un papel importante en los procesos de atenuación natural del cauce principal del Río Tinto. La dilución y mezcla por el aporte de caudal procedente de los ríos no contaminados y los procesos de precipitación de minerales secundarios ayudan a reducir la concentración de contaminantes a medida que el agua fluye aguas abajo y se aleja de los focos contaminantes. Estos procesos se aceleran especialmente en eventos de intensa precipitación, contribuyendo a la mejora de la calidad del agua.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto LIFEWATCH-INDALO (INFRAESTRUCTURAS CIENTÍFICAS PARA EL SEGUIMIENTO Y ADAPTACIÓN ANTE EL CAMBIO GLOBAL EN ANDALUCÍA).

REFERENCIAS

- García-Sánchez, A., Olías, M., Nieto, J.M., Galán, E., Pamo, E.L., Cerón, J.C., et al. (2019): The hydrogeochemistry of the Tinto and Odiel rivers (southwest Spain) and the geochemical behavior of rare earth elements in acidic waters. *Journal of Geochemical Exploration*, **205**, 106372. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.106372.
- López-Bellido, F. J., López-Bellido, L., Flores-Rojas, G. G. (2018): Heavy metal pollution in water and sediments from the Tinto-Odiel estuary (Southwestern Spain). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **53(13)**, 1153-1164. DOI: 10.1080/10934529.2018.1470687.
- Nieto JM, Sarmiento AM, Olías M, Canovas CR, Riba I, Kalman J, Delvalls TA. (2007): Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environ Int.*, **33(4)**, 445-55. DOI: 10.1016/j.envint.2006.11.010.
- Olías, M., Nieto, J.M., Miguel Sarmiento, A., Ruiz Cánovas. C. (2010): La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Junta de Andalucía. 166p.
- , Ruiz Cánovas. C, Macías, F., Basallote, M., Nieto, J.M (2020): The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals*. **10(7)**, 598. DOI: 10.3390/min10070598.

Petrología, geoquímica e inclusiones fluidas en la stichtita de la Serpentinita Victoria (NE México): condiciones de formación

Vanessa Colás (1*), Augusto Antonio Rodríguez-Díaz (2), Juan Alonso Ramírez-Fernández (3), Eduardo Alejandro Alemán-Gallardo (3), María Guadalupe Dávalos-Elizondo (4), Israel David Garduño-Torres (5)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza (España)

(2) Instituto de Geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México (México)

(3) Facultad de Ciencias de la Tierra. Universidad Autónoma de Nuevo León, 67700, Linares (México)

(4) Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México (México)

(5) Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México (México)

* corresponding author: vcolas@unizar.es

Palabras Clave: Stichtita, serpentinita, inclusiones fluidas, condiciones P-T. **Key Words:** Stichtite, serpentinite, fluid inclusions, P-T conditions.

INTRODUCCIÓN

La stichtita es un hidroxicarbonato rico en Mg y Cr que se forma de manera excepcional durante la serpentinitización hidratada de rocas ultramáficas ricas en cromita, en un amplio rango de condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, en los sistemas serpentiniticos antiguos, tanto la composición de los fluidos como las condiciones P-T implicadas en la formación de la stichtita todavía son desconocidas, a pesar de su potencial para comprender cuestiones clave como el ciclo del carbono, el almacenamiento de CO₂, el geosequestro de gases de efecto invernadero o el origen de la vida en el Sistema Solar. En esta contribución presentamos un estudio integral de las inclusiones fluidas y de la composición, en roca total, de elementos mayores y tierras raras (REE, por sus siglas en inglés) de la stichtita y las serpentinitas asociadas en la Serpentinita Victoria del Bloque Ciudad Victoria (Cañón Novillo, NE México; Alemán-Gallardo, 2022), las cuales representan una porción del fondo oceánico Paleozoico (i.e., Océano Reico) que, presumiblemente, nunca alcanzó condiciones de facies de anfíbolita (i.e., deserpentinización) durante su emplazamiento y exhumación (Torres-Sánchez et al., 2017).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Serpentinita Victoria se han diferenciado, mediante microscopía óptica y VNIR-SWIR, tres tipos de microestructuras en función de la cantidad de stichtita presente: i) serpentinitas, con serpentina pseudomórfica en malla, reloj de arena y bastitas, cromita y clorita; ii) serpentinita rica en stichtita, con serpentina no pseudomórfica interpenetrativa e interconectada, clorita y cromita rodeada por stichtita y, ocasionalmente, magnetita; y iii) stichtita intercrecida con serpentina no pseudomórfica, cromita, clorita y, en menor medida, talco.

Composicionalmente, la stichtita y ambos tipos de serpentinitas muestran relaciones Al₂O₃/SiO₂ y MgO/SiO₂ similares a las peridotitas abisales serpentinizadas. Sin embargo, en ambos tipos de serpentinita los patrones de REE, normalizados a condrita son relativamente planos con una ligera pendiente negativa, debido a un ligero empobrecimiento en tierras raras pesadas (HREEs, por sus siglas en inglés) respecto a las ligeras (LREEs, por sus siglas en inglés); mientras que la stichtita muestra un menor contenido en REE, sobre todo en las HREEs respecto a las LREEs, dibujando un patrón ligeramente cóncavo. A partir de las fases identificadas en las inclusiones fluidas a temperatura ambiente con FTIR, y las temperaturas de homogenización obtenidas mediante microtermometría, se han identificado dos tipos de inclusiones fluidas primarias y pseudosecundarias. Las ricas en CO₂, más comunes en la serpentinita, se formaron entre 125 y 275°C a menos de 1 kbar; mientras que las inclusiones fluidas bifásicas, exclusivas de la stichtita y con una proporción variable de vapor y líquido formado por una mezcla de H₂O, CO₂ y NaCl, se generaron entre 200 y 425°C a menos de 1 kbar (Fig. 1a).

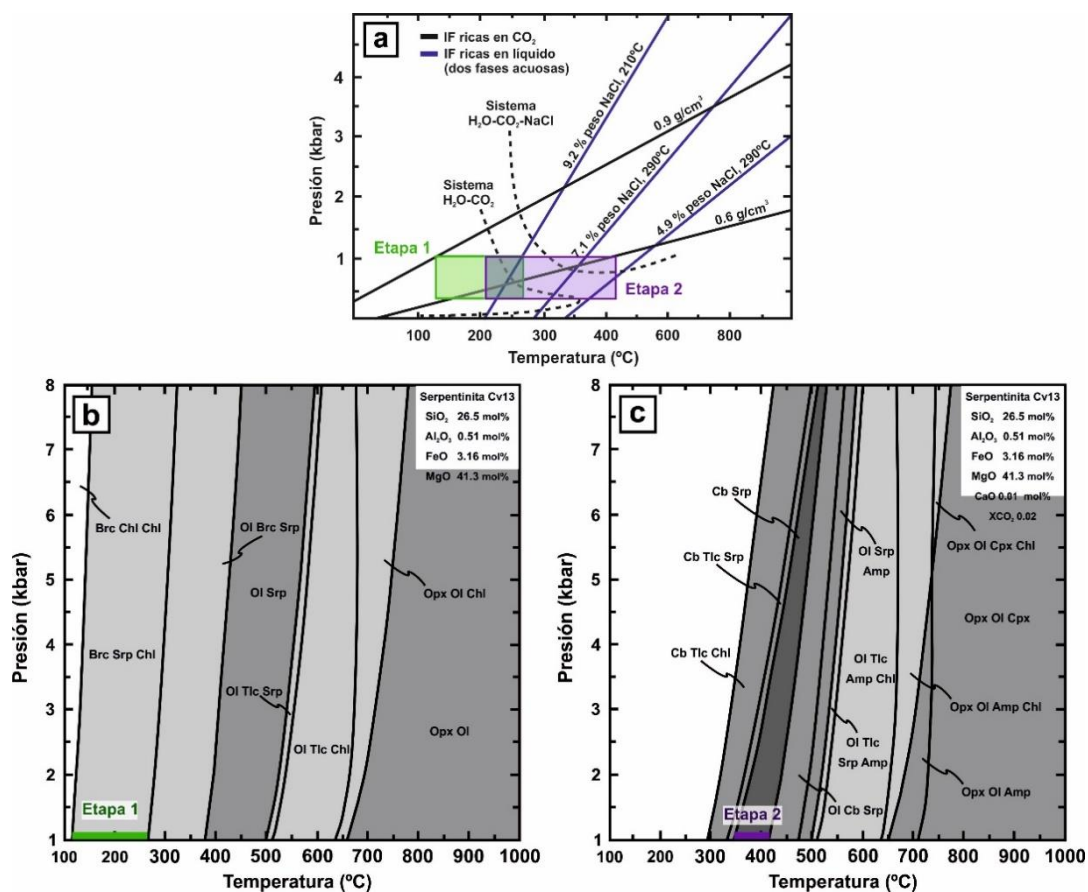


Fig 1. (a) Diagrama P-T con las isocoras calculadas para inclusiones fluidas ricas en CO_2 y acuosas, y las curvas de inmiscibilidad teórica para los sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. Pseudosecciones para una serpentinita rica en stichtita saturada en H_2O (a) y $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (b). Abreviaturas: Amp anfíbol, Cb carbonato, Chl clorita, Cpx clinopiroxeno, Brc brucita, Dsp diáspora, Ol olivino, Opx ortopiroxeno, Srp serpentina y Tlc talco.

Las diferencias texturales, composicionales y en inclusiones fluidas presentes en las serpentinitas y stichtita de la Serpentinita Victoria pudieron ser consecuencia de un proceso de serpentización que tuvo lugar en dos etapas asociadas con la infiltración de diferentes tipos de fluidos. Los diagramas P-T-X modelizados para la serpentinita rica en stichtita indican que, en la primera etapa de serpentización, el olivino y el piroxeno de la peridotita interaccionaron con fluidos ricos en H_2O , formando cromita rica en Fe^{2+} , clorita y brucita (Fig. 1b). Este proceso tuvo lugar entre 127 y 270°C a 1 kbar, sin modificar significativamente la composición en elementos mayores y REE de la peridotita, lo que es consistente con las condiciones P-T obtenidas en las inclusiones fluidas ricas en CO_2 (Fig. 1a). Sin embargo, la segunda etapa de serpentización se produjo por la adición de fluidos ricos en C-H-O en el sistema, formándose serpentina y stichtita enriquecida en MgO, pero empobrecida en SiO_2 , CaO y LREEs, entre 160 y 420°C a 1 kbar, similares a las condiciones P-T obtenidas en las inclusiones fluidas bifásicas (Fig. 1a).

Por consiguiente, la stichtita en la Serpentinita Victoria se formó por la infiltración de fluidos ricos en H_2O que evolucionaron a más ricos en CO_2 , en condiciones de P y T bajas. De esta forma, el estudio combinado de inclusiones fluidas y el modelado termodinámico de serpentinitas con stichtita es una herramienta propicia para comprender mejor los procesos de serpentización capaces de desentrañar múltiples procesos geodinámicos.

REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS

- Alemán Gallardo, E.A. (2022): Caracterización petrológica del Complejo Metamórfico Novillo del Precámbrico del bloque Ciudad Victoria, México. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 198 p.
- Torres-Sánchez, S.A., Augustsson, C., Jenchen, U., Barboza-Gudiño, J.R., Alemán-Gallardo, E.A., Ramírez-Fernández, J.A., Torres-Sánchez, D., Abratis, M. (2017): Petrology and geochemistry of meta-ultramafic rocks in the Paleozoic Granjeno Schist, northeastern Mexico: Remnants of Pangaea ocean floor. *Open Geosci.*, **91**, 361-384.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CONACYT-Ciencia Básica A1-S-14574.

Aplicación de la microdifracción tts al análisis textural de los dominios de deformación en una zona de cizalla en Cala Serena (Cap de Creus).

Anna Crespi (1*), Elena Druguet (2), Lluís Casas (2), Oriol Vallcorba (3), Jordi Rius (1)

(1) Institut de Ciència de Materials de Barcelona. CSIC, 08193, Bellaterra (España)

(2) Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia, Dpt. de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (España)

(3) ALBA Synchrotron Facility-CELLS, 08920, Cerdanyola del Vallès, Barcelona (España)

* corresponding author: acrespi@icmab.es

Palabras Clave: (micro)Textura, Microdifracción tts, Láminas delgadas. **Key Words:** (micro)Texture, Microdiffraction tts, Polished thin sections.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la microtextura y de la fábrica cristalográfica de minerales mediante el análisis de las orientaciones preferenciales (CPO por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más importantes para realizar estudios de procesos de deformación. En geología estructural las medidas de CPO se utilizan para determinar el tipo y cantidad de deformación, el sentido de la cizalla o la temperatura durante la deformación (Law, 1990; Passchier and Trouw, 1996).

Los cinturones de zonas de cizalla del Cap de Creus (Pirineo axial, Girona) constituyen un laboratorio natural idóneo para el estudio del desarrollo de milonitas a múltiples escalas (Carreras, 2001). Los primeros patrones de CPO determinados en milonitas del Cap de Creus fueron realizados midiendo los ejes c de cuarzo utilizando la platina universal combinada con estudios de microscopía electrónica de transmisión (Carreras, 1974). En el presente estudio exploramos las posibilidades de la adquisición automatizada de la información de los ejes c de cuarzo utilizando la técnica de microdifracción tts (tts = 'through-the-substrate'; Rius et al., 2011) con radiación sincrotrónica.

MATERIAL

El análisis se ha realizado sobre láminas delgadas de un límite de zona de cizalla seleccionada en Cala Serena (península de Cap de Creus) que habían sido previamente analizadas mediante microscopio óptico y platina universal por Carreras (1974). Esta zona representa la deformación progresiva de las venas de cuarzo nodular dentro de los esquistos. Los nódulos de grano grueso pasan a una cuarzo-milonita de grano fino bien laminada bajo condiciones constantes de temperatura y presión de confinamiento. Según Carreras (1974), dicha zona se caracteriza por tener tres estadios de deformación progresiva: El estadio I formado mayoritariamente por cristales de cuarzo de primera generación e inicio de recristalización de segunda generación y menor deformación, el estadio II caracterizado por la coexistencia de las dos generaciones de cristales (muestras denominadas como B y C) y el estadio III formado mayoritariamente por cristales de nueva formación y con una elevada orientación preferente causada por la progresiva deformación (muestras denominadas como E y D). Se han seleccionado cuatro láminas denominadas B1, C1, D1 y E1 con la misma orientación de corte, perpendicular tanto a la foliación (S) como a la lineación (L). En este estudio las zonas seleccionadas corresponden a cristales de cuarzo de segunda generación.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y PROCESADO

Se ha utilizado la técnica tts de microdifracción (Rius et al., 2011; 2015). Esta técnica permite la medida directa sobre las láminas delgadas montadas sobre sustratos de vidrio mediante radiación sincrotrón. Usando un sistema de visualización, se pueden seleccionar y medir áreas específicas de interés de la muestra y el alto brillo del haz permite reducir el área iluminada (microfoco de hasta 15 x15 mm² en la línea MSPD del sincrotrón ALBA, Cerdanyola del Vallès-Barcelona). Las áreas seleccionadas en las muestras tienen un tamaño comprendido entre 1 y 1.8 mm² realizando en todas ellas una rejilla de puntos separados, tanto en horizontal como en vertical, cada 90 micras

midiendo entre 216 y 400 puntos en cada zona seleccionada (B1=240, C1=216, D1=400, E1=400). Con el fin de obtener la orientación de los microcristales, se ha realizado, para cada punto, un barrido (con incrementos angulares de $\pm 10^\circ$ durante 4 segundos) centrado en el ángulo 0° obteniéndose una imagen para cada punto medido. Una vez obtenidas las imágenes 2D para cada punto se ha determinado la orientación del dominio monocristalino a partir de las coordenadas de la orientación del eje c para cada microcristal (las coordenadas pueden obtenerse en forma cartesiana o polar). Una vez procesadas todas las orientaciones se han referenciado en relación a la orientación utilizada en la platina universal y se han realizado las proyecciones estereográficas para cada fase de deformación utilizando como referencia la orientación de foliación (S) calculada en la lámina para cada zona seleccionada (Fig1).

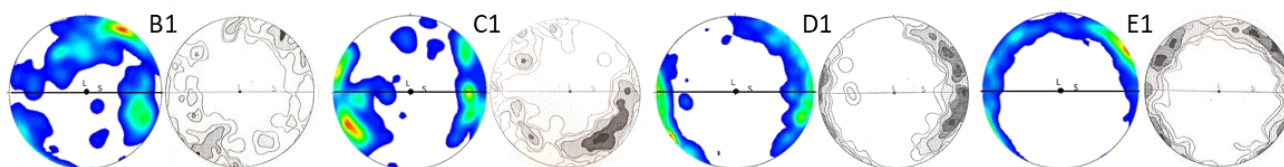


Fig 1. Imagen de las proyecciones estereográficas de la orientación de los ejes c del cuarzo de los diferentes estadios de deformación (B1, C1, D1 y E1). En color: resultados obtenidos mediante la técnica *tts- μ XRD*. Escala de grises: resultados obtenidos con la platina universal extraídos de Carreras (1974) para las mismas láminas delgadas.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las proyecciones estereográficas realizadas con los valores de orientación obtenidos (Fig. 1) muestran un aumento de la orientación preferente del eje c del cuarzo mostrando una deformación progresiva entre B y E, siendo los valores obtenidos en las muestras D y E los que reflejan una orientación preferente más elevada tal y como corresponde al pertenecer al estadio III de deformación. Comparando las proyecciones realizadas mediante la técnica de platina universal y la técnica *tts* de microdifracción se observa un acuerdo en los resultados obtenidos, siendo las muestras E y D las que muestran resultados más parecidos. Esto es debido a que estas zonas presentan una sola dirección de foliación, por lo tanto, en ambos casos los resultados son básicamente independientes de la zona de medida seleccionada. Por el contrario, tanto en las muestras B como C, coexisten diferentes orientaciones de foliación, por lo tanto, dependiendo de la zona seleccionada las orientaciones pueden variar; a pesar de todo, también en estas muestras se aprecia similitud en el grado de orientación preferente obtenido mediante las dos técnicas empleadas.

Como conclusión, la técnica *tts- μ XRD* permite obtener datos comparables a los obtenidos mediante platina universal proporcionando un análisis de petrofábricas preciso y eficiente, lo que hace posible considerar muestras y conjuntos de datos mucho más grandes, incluidas las rocas poliminerálicas, verificando la técnica para el estudio de texturas. Aparte de su simplicidad experimental, la técnica *tts* tiene la ventaja de suministrar datos cualitativos y texturales en una misma medida lo cual permite una caracterización más completa.

REFERENCIAS

- Carreras, J. (1974): Progressive mylonitization in quartzitic and quartz-feldspathic rocks in the shear belts of the Cabo de Creus (E-Pyrenees, Spain). Tesis Doctoral, Imperial College, London.
- Carreras, J. (2001): Zooming on Northern Cap de Creus shear zones. *Journal of Structural Geology*, **23**, 1457-1486.
- Law, R.D. (1990): Crystallographic fabrics: a selective review of their applications to research in structural geology. *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics*. Geological Society Special Publication, **54**, 335-352.
- Passchier, C.W. & R. Trouw, A.J. (1996): *Microtectonics*, Springer Verlag, Berlin.
- Rius, J., Labrador, A., Crespi, A., Frontera, C., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C. (2011): Capabilities of through-the-substrate microdiffraction: application of Patterson-function direct methods to synchrotron data from polished thin sections. *J. Synchrotron Radiat.*, **18**, 891–898.
- Rius, J., Vallcorba, O., Frontera, C., Peral, I., Crespi, A., Miravittles, C. (2015): Application of synchrotron through-the-substrate microdiffraction to crystals in polished thin sections. *IUCrJ.*, **2**, 452–463.

Murciélagos y evolución mineral en la mina Pastora, Aliseda (Cáceres)

Ángel Crespo López (1*), Carlos Pimentel (2), Carlos M. Pina (1,3)

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

(2) Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSITTAR, ISTerre, 38000, Grenoble (Francia)

(3) Instituto de Geociencias (IGEO). UCM – CSIC, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: angelcre@ucm.es

Palabras Clave: Evolución mineral, Amoniojarosita, Tschermigita, Urea, Murciélagos. **Key Words:** Mineral evolution, Ammoniojarosite, Tschermigite, Urea, Bats.

INTRODUCCIÓN

El concepto de evolución mineral fue introducido por Zhabin en 1979 y posteriormente desarrollado por Hazen et al. (2015), quienes propusieron que la riqueza mineral de la Tierra ha estado determinada por cambios en las condiciones físico-químicas terrestres a lo largo de su historia. En este trabajo mostramos cómo este nuevo concepto de evolución mineral es también aplicable a microsistemas biogeoquímicos como el de la mina Pastora, Aliseda (Cáceres), en la cual pueden identificarse sucesivos escenarios mineralogénicos.

Geológicamente, la mina Pastora está situada en terrenos del Devónico Superior afectados por la Orogenia Varisca. El yacimiento, constituido principalmente por goethita y hematites, es de tipo gossan, generado a partir de la oxidación de mineralizaciones primarias de pirita. Las labores mineras y su posterior abandono condujeron a una nueva fase de evolución mineral en la que diversos factores biogeoquímicos —entre los que destaca la actividad de una colonia de murciélagos—, han dado lugar a una singular paragénesis de minerales secundarios con cantidades significativas de sulfatos de amonio (tschermigita y amoniojarosita).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha realizado un muestreo espacio-temporal sistemático en un lugar seleccionado de la mina, un pozo de unos 5 m de profundidad que comunica los niveles uno y dos y por cuya base drenan las aguas de la mina. Las muestras fueron estudiadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, y analizadas químicamente mediante energía dispersiva de rayos X. El nitrógeno amoniacal total (TAN) del agua de la mina fue estimado mediante el método colorimétrico semicuantitativo basado en la reacción de Berthelot (fenol-hipoclorito). Por otro lado, entre agosto de 2022 y marzo de 2023, se registraron cada hora datos de temperatura y humedad relativa de la mina mediante un termohigrómetro. Además, el pH de las aguas de la mina fue medido *in situ* al menos una vez cada mes durante el mismo periodo de tiempo.

Finalmente, la colonia de murciélagos ha sido caracterizada según el censo realizado en 2007 por la Junta de Extremadura.

RESULTADOS

El área de estudio elegida está situada en una zona profunda de la mina y presenta unas condiciones bastante estables de temperatura y humedad relativa que sólo se ven débilmente afectadas por las variaciones exteriores. El valor medio del pH del agua de la mina es de 2,76 con un máximo de 3,20 (medido en agosto de 2022 y coincidiendo con periodos de gran actividad de los murciélagos que producen amoníaco e incrementan el pH del agua) y un mínimo de 2,50 (medido en diciembre de 2022 cuando la actividad de los murciélagos es mínima).

La colonia de murciélagos que de forma permanente habita la mina está constituida por cerca de 3.000 individuos de unas 10 especies diferentes, mayoritariamente insectívoras. Se estimó el nitrógeno amoniacal total (TAN) del agua de la mina en al menos 10 mg/L medido en abril, fecha de gran actividad de los murciélagos debido a que utilizan la mina como zona de reproducción.

En trabajos precedentes hemos identificado una veintena de especies diferentes de sulfatos de los cuales dos, tschermigita $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y amoniojarosita $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, son sulfatos de amonio (Crespo et al., 2017; Crespo et al., 2023). La formación de estos sulfatos es rara porque las soluciones concentradas de

amonio son bastante escasas en entornos naturales. Sin embargo, este tipo de sulfatos es muy frecuente en la mina Pastora, donde su formación obedece a la elevada concentración de nitrógeno amoniacal en las aguas de la mina. La figura 1 muestra los diferentes escenarios de la evolución mineral en la mina Pastora: (1) mineralización primaria de pirita; (2) formación de óxidos e hidróxidos por meteorización de la pirita con liberación de SO_4^{2-} y Fe^{+2} y generación de drenaje ácido de mina; (3) formación de sales divalentes simples a partir de cationes lixiviados de la pirita; (4) formación de sales complejas que incluyen cationes lixiviados de las rocas encajantes; (5) formación de nuevos minerales debido a la actividad biológica de los murciélagos. Las etapas 1 a 4 han sido ampliamente tratadas por la literatura científica. No sucede lo mismo con la quinta. Aunque existen diversos estudios sobre la generación de determinadas especies minerales, generalmente fosfatos, a partir de los detritos de los murciélagos, los estudios sobre la generación de sulfatos de amonio a partir de ellos son escasos. Presumiblemente su formación se produce a partir de la urea de las excreciones de los murciélagos.

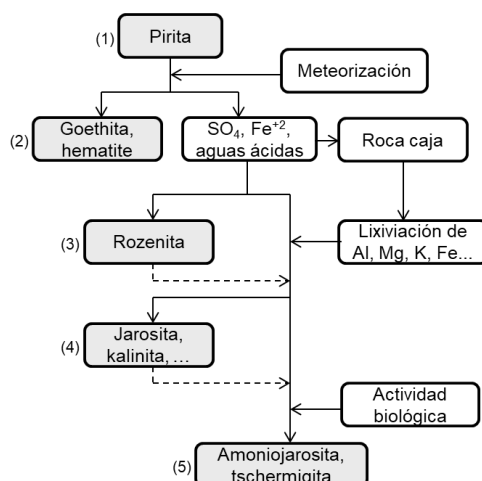


Fig 1. Esquema simplificado de la evolución mineral en la mina Pastora (modificado de Crespo et al., 2023).

Los murciélagos son animales denominados ureotélicos, es decir, que excretan el exceso de nitrógeno en forma de urea. Sin embargo, la urea permanece poco tiempo en solución y es rápidamente transformada en amoníaco por la enzima ureasa. Considerando el bajo pH del agua de la mina, el ion NH_4^+ es predominante con respecto al amoníaco, lo que determina la precipitación de sulfatos de amonio, los cuales son especialmente abundantes en ciertas zonas de la mina Pastora donde, además, muestran una concentración decreciente en altura. El flujo continuo del agua y la alta humedad relativa favorecen el ascenso de las aguas por capilaridad, y la formación de sulfatos de amonio en los niveles más bajos. A unos 2,5 m por encima del nivel freático los sulfatos de amonio son ya más escasos pasando a ser la fibroferrita, $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$, el sulfato mayoritario.

CONCLUSIONES

La mina Pastora muestra una gran riqueza mineral debido a la evolución que han experimentado sus condiciones fisicoquímicas desde que comenzara a ser explotada. En el último y quinto estadio de su evolución mineralógica aparecen sulfatos de amonio (tschermigita y amoniojarosita) como respuesta a las altas concentraciones de ion amonio (NH_4^+), aportado por la extensa colonia de murciélagos que, de forma permanente, habita en esa mina. La presencia de estos sulfatos de amonio demuestra que la actividad biológica puede ser un factor determinante en la evolución mineral en determinados microsistemas biogeoquímicos, como son las minas.

REFERENCIAS

- Crespo, A., Pimentel, C., Pedraz, P., Pina C.M. (2017): New occurrence of the rare mineral slavikite in Spain. *Journal of Iberian Geology*, **43** (3), 487-495. DOI 10.1007/s41513-017-0030-6.
- Crespo, Á., Pimentel, C., Pina, C.M. (2023): Mineral evolution and mineral niches of ammonium sulphates: the case of Pastora mine (Aliseda, Spain). *American Mineralogist* (en prensa). DOI: 10.2138/am-2022-8488.
- Hazen, R.M., Grew, E.S., Downs, R.T., Golden, J., Hystad, G. (2015): Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets. *The Canadian Mineralogist*, **53**(2), 295.
- Zhabin, A.G. (1979): Is there evolution of mineral speciation on Earth? *Doklady Akademii Nauk*, 247, 199-202 [en ruso]. Traducción al inglés (1981) *Doklady Earth Science Sections*, **247**, 142-144.

Análisis y comparación de circones detríticos de Menorca y del Complejo Maláguide: implicaciones para el origen del Dominio de Alborán.

L. Samuel Cristóbal (1*), Guillermo Booth-Rea (1, 2), Carlos J. Garrido (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Geodinámica, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: samuel.cristobal@csic.es

Palabras Clave: Circones, Datación U-Pb, Menorca, Maláguide. **Key Words:** Zircons, U-Pb Dating, Menorca, Maláguide.

INTRODUCCIÓN

Aunque tradicionalmente pocos estudios han integrado la geología de Menorca en los estudios del Mediterráneo Occidental (p.e. Bouillin et al., 1986; Guerrero et al., 1993), su ubicación y geología hacen que el estudio de esta isla sea crucial para entender las incógnitas todavía presentes en los modelos y reconstrucciones de la formación de las Cordilleras Béticas y del Mediterráneo Occidental. En este trabajo, se han estudiado los circones detríticos procedentes de las secuencias paleozoicas de Menorca y del Complejo Maláguide (Montes de Málaga) con el fin de analizar la distribución de edades U-Pb y contribuir al conocimiento de la evolución geodinámica de estos terrenos y de los dominios geológicos circundantes, previamente a la orogenia Alpina.

METODOLOGÍA

Un total de 12 muestras de entre 10-20 kg, 7 de Menorca y 5 del Maláguide (Cordilleras Béticas Occidentales) fueron tomadas y preparadas siguiendo la metodología usual para la separación de minerales accesorios densos. Los circones resultantes fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio ZEISS MA-15 y, posteriormente, datados mediante U-Pb con un ICP-MS ThermoFinnigan ICAP-QR acoplado a un sistema de ablación láser Teledyne-CETAC IRIDIA, en la plataforma científico-técnica “Andalchron” del CSIC (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Armilla, Granada).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras estudiadas en la secuencia paleozoica de Menorca presentan, por lo general, una concordancia con las edades estratigráficas (Tabla 1), salvo en el caso de las muestras Mola-01 y Mola-05. Sin embargo, esta concordancia general no se repite para las muestras del Complejo Maláguide, ya que para las muestras Carta-01, 02 y 03 se obtuvieron edades Carboníferas, más jóvenes que sus edades estratigráficas, previamente publicadas. Observando las edades deposicionales máximas (MDAs) de la secuencia entre Es Murtar y Sa Mesquida (Tabla 1) se ha comprobado que, la secuencia interpretada previamente como una única secuencia continua (Rodríguez & Sòla, 2019), no lo sería, ya que las muestras Mola-01 y 05 tienen un claro aporte pérmico; adicionalmente, la estratigrafía de la propia secuencia está intensamente plegada, no permitiendo asegurar que esta secuencia no esté compuesta de varias secuencias o incluso repeticiones.

En el caso de las muestras del Maláguide, las formaciones de las que provienen estas muestras tienen unas edades estratigráficas más antiguas: Ordovícico-Silúrico para la Fm. Morales y Devónico para la Fm. Santi Petri (Vera, 2004), que las MDAs obtenidas en este trabajo. En el caso de la Fm. Morales esta discordancia se ha asociado a las similitudes estratigráficas que presenta la base de la Fm. Morales con la Unidad de Benamocarra (perteneciente al Complejo Alpujárride) caracterizadas ambas como esquistos “moteados”, planteándose una continuidad estratigráfica entre estas formaciones, siendo, por tanto, el límite entre el Complejo Alpujárride y el Maláguide la Fm. Santi Petri y no la Fm. Morales, como se había considerado tradicionalmente.

Los circones del Paleozoico de Menorca y del Complejo Maláguide muestran unas claras similitudes entre sí. Ambos grupos presentan dos grandes poblaciones principales de circones: Paleozoico y Ediacárico; y poblaciones menores. Sin embargo, es el estudio de estas poblaciones menores lo que aporta la información relevante en cuanto a su procedencia. Centrándose en las edades mayores a los 700 Ma, se aprecian unas poblaciones bastante características a 800, 1000, 1900-2000, 2100 y 2500 Ma que, según Stephan et al. (2019), se corresponderían con una procedencia del Este de África-Arabia. Estos resultados serían concordantes con la propuesta realizada por Jabaloy-Sánchez et al. (2021) tanto para el Complejo Alpujárride como para el Complejo Maláguide y con la información sobre el noreste de Iberia y sur de Francia aportada por Martínez et al. (2016).

Tabla 1. Resumen de las muestras caracterizadas en este trabajo.

Muestra	Formación / Localidad	Edad estratigráfica	Nº circones analizados	Nº circones concordantes	MDA (Ma)	MDA 2SE	MDA (Periodo)
Menorca							
Favaritx	Cap de Favàritx	Carbonífero	75	57	339,37	1,49	Carbonífero
Mola-01	Es Murta-Sa Mesquida	Carbonífero	135	125	278,55	5,4	Pérmico
Mola-02	Es Murta-Sa Mesquida	Carbonífero	142	104	344,2	1,52	Carbonífero
Mola-03 y 04	Es Murta-Sa Mesquida	Carbonífero	95	60	343,89	3,64	Carbonífero
Mola-05	Es Murta-Sa Mesquida	Carbonífero	182	134	283,8	29,8	Pérmico
Mola-07	Es Murta-Sa Mesquida	Carbonífero	101	72	352,13	3,62	Carbonífero
Pilar-01, 02 y 04	Cala Pilar	Permo-Triásico	112	89	247,31	0,96	Triásico
Complejo Maláguide							
Carta-01	Fm. Morales	Ordovícico-Silúrico	160	82	302,94	3,25	Carbonífero
Carta-02	Fm. Santi Petri	Devónico	129	114	336,03	2,15	Carbonífero
Carta-03	Fm. Almoqia	Carbonífero	73	64	336,03	2,07	Carbonífero
Carta-04	Fm. Saladilla	Permo-Triásico	37	31	280,78	2,55	Pérmico
Conma-01 y 02	Fm. Marbella	Carbonífero	110	81	357,84	1,96	Carbonífero

CONCLUSIONES

El estudio de las MDAs del Maláguide contrasta con las edades estratigráficas de la mayoría de las formaciones. Como consecuencia de la diferencia de edades y de sus similitudes estratigráficas, proponemos que la Fm. Morales sería parte del Complejo Alpujárride y no del Complejo Maláguide, quedando el límite entre ambos complejos en la Fm. Santi Petri.

La comparación entre las secuencias paleozoicas de Menorca y del Maláguide muestra patrones de edades similares, con un importante aporte Paleozoico, una gran población ediacárica y poblaciones menores a 800, 1000, 1900-2000, 2100 y 2500 Ma. Estas poblaciones implican la procedencia de los materiales de la “provincia” del Este de África-Arabia. Esto, sumado a las similitudes con el NE de Iberia y SE de Francia, sugiere que, durante el Carbonífero superior (tras la Orogenia Varisca), tanto Menorca como el Complejo Maláguide formaban parte de la misma cuenca de antearco, al igual que las rocas procedentes del NE de Iberia y SE de Francia.

REFERENCIAS

- Bouillin, J. P., Durand-Delga, M., Olivier, P. (1986): Betic-Rifian and Tyrrhenian Arcs: Distinctive Features, Genesis, and Development Stages. En F. C. Wezel (Ed.), *Developments in Geotectonics*, **21**, 281-304.
- Guerrera, F., Martín-Algarra, A., Perrone, V. (1993): Late Oligocene-Miocene syn-/late-orogenic successions in Western and Central Mediterranean Chains from the Betic Cordillera to the Southern Apennines*. *Terra Nova*, **5(6)**, 525-544.
- Jabaloy-Sánchez, A., Talavera, C., Rodríguez-Peces, M. J., Vázquez-Vílchez, M., Evans, N. J. (2021): U-Pb geochronology of detrital and igneous zircon grains from the Águilas Arc in the Internal Betics (SE Spain): Implications for Carboniferous-Permian paleogeography of Pangea. *Gondwana Research*, **90**, 135-158.
- Martínez, F. J., Dietsch, C., Aleinikoff, J., Cirés, J., Arboleya, M. L., Reche, J., Gómez-Gras, D. (2016): Provenance, age, and tectonic evolution of Variscan flysch, southeastern France and northeastern Spain, based on zircon geochronology. *GSA Bulletin*, **128(5-6)**, 842-859.
- Rodríguez, A. & Solà, J. (2019): Inventario de lugares de interés geológico de la Reserva de Biosfera de Menorca. Informe Técnico Agència Menorca Reserva de Biosfera, 165 p.
- Stephan, T., Kroner, U., Romer, R. L. (2019): The pre-orogenic detrital zircon record of the Peri-Gondwanan crust. *Geological Magazine*, **156(2)**, 281-307.
- Vera, J.A. (Editor) (2004): Cordillera Bética y Baleares. En: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, 345-464.

Síntesis de materiales con actividades antibacterianas obtenidos a partir de residuos arcillosos de sedimentos de playas de Málaga

Marta Domínguez-Maqueda (1), Salima Essih (1), Francisco Franco-Duro (1*), Juan Antonio Cecilia-Buenestado (1), Laura Pardo-Canales (1), Miguel Ángel Moriñigo (2), Gustavo Calero (3), Miguel Méndez Pozo (4)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29017, Málaga (España)

(2) Departamento de Microbiología. Universidad de Málaga, 29017, Málaga (España)

(3) Aguas de Torremolinos, 29620, Torremolinos (España)

(4) Área de Playas. Ayuntamiento de Málaga, 29016, Málaga (España)

* corresponding-author: f franco@uma.es

Palabras Clave: arcillas, metales de transición, inhibición bacteriana **Key Words:** clays, transition metals, bacterial inhibition

INTRODUCCIÓN

En la provincia de Málaga las cuencas post-orogénicas en la franja litoral y áreas deprimidas relacionadas con la formación de la cuenca de Alborán se encuentran rodeadas de altos relieves que suministran material detrítico (Guerra-Merchán y Serrano, 2004). Mayoritariamente los sedimentos que forman las playas de Málaga proceden exclusivamente de los aportes continentales proporcionados por los ríos y arroyos que recorren las sierras cercanas de la Almijara y los Montes de Málaga. Sin embargo, durante los periodos de sequía que vivimos en estos últimos años, estos aportes continentales son reducidos notablemente. Otra cuestión que debemos tener en cuenta es que la mayoría de las playas que tenemos en la provincia de Málaga están orientadas hacia Levante, por lo que sufren el impacto directo de la energía de las olas de los temporales de Levante. Desde noviembre del 2021 hasta abril del 2022 se ha producido una reiteración de temporales de Levante que ha provocado que muchas de las playas del litoral malagueño hayan perdido grandes cantidades de arena en los primeros temporales y han afrontado los siguientes temporales, previos a Semana Santa de 2022, ya muy debilitadas, mientras que otras playas, en cambio, han recibido el aporte de los sedimentos que algunas perdían.



Fig 1. a: polvo mineral presente en las arenas de las playas, b: polvo mineral formando parte de espumas flotantes.

Es una práctica común la de regenerar las playas con sedimentos recogidos del cauce de los ríos en yacimientos de concentración mecánica. En este procedimiento los sedimentos son cribados antes de su depósito final en la playa retirando la grava más gruesa y depositando la gravilla, la arena junto a la fracción limo y arcilla. De esta forma, una playa regenerada antrópicamente, como tiene un sedimento que no ha sido lavado previamente por el mar, contiene una mayor proporción de limos y arcillas (Fig. 1a) que son retiradas por la acción del oleaje formando espumas de naturaleza mineral que quedan flotando en las aguas de baño (Fig. 1b) y que generan un impacto visual importante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material recogido para realizar el estudio es un polvo mineral extraído de los sedimentos de la playa de San Andrés (Málaga), con la ayuda de un tamiz de acero inoxidable de 200x50mm y luz de malla 0.20 μm (Filtro, España). Los estudios mediante difracción de rayos X nos permitieron hacer un análisis cualitativo de las fases minerales presentes y realizar una estimación semicuantitativa obtenida mediante el método RIR (Reference Intensity Ratio) (Visser & de Wolf, 1964). Estos análisis nos indican que las fases minerales mayoritarias en las arenas estudiadas son el cuarzo y la illita. Las fases minerales presentes en contenidos intermedios son plagioclasa, caolinita y clorita y las fases mineralógicas que están presentes en menores cantidades corresponden a las fases carbonatadas calcita y dolomita.

Para mejorar las propiedades antimicrobianas estos sedimentos fueron molidos a diferentes tiempos de molienda (0, 15, 25 y 50 min) y dopados con los siguientes metales: plata (Ag), hierro (Fe), cobre (Cu) y zinc (Zn), a una concentración de 0.8 nmol/gramo. La Tabla 1 muestra el efecto antibacteriano de los materiales obtenidos con sedimentos tratados con molienda durante 50 minutos, que son los que presentan un mayor efecto de inhibición. La arena sin dopaje no muestra efecto antibacteriano. Los materiales dopados con Ag inhiben el crecimiento de todos los microorganismos estudiados. *E. coli* es inhibido a concentraciones de 1, 10 y 100 mg/ml, observando halos de 8, 9 y 11 mm de diámetro, respectivamente. Por otro lado, *Salmonella sp.* presenta halos en concentraciones de 10 y 100 mg/ml, con halos de 8 y 10 mm de media. *S. aureus* y *P. aeruginosa* sólo son inhibidos a la máxima concentración estudiada (Tabla 1). En cuanto a los materiales dopados con Cu y Zn presentan capacidades inferiores para inhibir el crecimiento bacteriano. Por último, los materiales dopados con Fe no producen inhibición observable.

Tabla 1. Efecto antibacteriano que ejercen los residuos arcillosos de arena de playa natural y dopada con metales sobre distintos microorganismos patógenos.

Materiales (50 min molienda)	Microorganismos patógenos				
	Concentración (mg/ml)	<i>E. coli</i>	<i>Salmonella sp.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Arena	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	ND	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND	ND
	100	ND	ND	ND	ND
Arena - Plata (Ag)	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	8 ± 0.1	ND	ND	ND
	10	9 ± 0.2	8 ± 0.12	ND	ND
	100	11 ± 0.14	10 ± 0.2	9 ± 0.24	10 ± 0.1
Arena - Cobre (Cu)	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	ND	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND	23 ± 0.19
	100	ND	ND	15 ± 0.14	26 ± 0.1
Arena - Zinc (Zn)	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	ND	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND	13 ± 0.2
	100	ND	ND	ND	15 ± 0.26
Arena - Hierro (Fe)	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	ND	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND	ND
	100	ND	ND	ND	ND

Los resultados se expresan como las medias de los halos (media \pm sd)

ND: no se detecta inhibición

REFERENCIAS

- Guerra-Merchán, A. & Serrano, F. (2004): Geología Regional. El territorio de la provincia de Málaga en el ámbito de la cordillera Bética.
- Visser, J.W. & de Wolff, P.M. (1964): T.N.O. Absolute Intensities e Outline of a Recommended Practice, Report 641.109. Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands.

Análisis geoquímico preliminar del oro de la mina romana las Cuevas de Terralba (Sierra de Camaces, Ciudad Rodrigo, España)

Kelvin dos Santos Alves (1*), Santos Barrios Sánchez (1), Juan Gómez Barreiro (1), Víctor Ingelmo Ollero (1), José Manuel Hernández Marchena (1), José Luís Francisco (1)

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

* corresponding author: kelvindossantos@usal.es

Palabras Clave: minería romana, geoquímica, oro primario. **Key Words:** roman mining work, geochemical, primary gold

INTRODUCCIÓN

La Zona Centro Ibérica destaca por la presencia de abundantes restos de labores mineras auríferas de origen romano (Sánchez-Palencia, 2014). A partir de la identificación de un destacado grupo de morteros de impacto, denominados *carazas* (Figura 1, A; Francisco, 2020), en la zona de la Sierra de Camaces (NE de Ciudad Rodrigo), fueron descubiertas nuevas labores denominadas mina las Cuevas de Terralba, compuestas principalmente por pozos y trincheras (Figura 1, B). Los primeros trabajos en la zona evidenciaron la presencia de partículas de oro que permitieron reconocer las labores como auríferas, así como distintos restos arqueológicos de época romana que se emplearon para su datación. En esta mina se beneficiaron un conjunto de filones de cuarzo subverticales con direcciones aproximadas N100°E, que se encuentran encajados en cuarcita armoricana. Localmente, el control estructural se debe a las dos primeras fases de la orogenia Hercínica, responsable de los sinclinales que originan los relieves positivos de la sierra (Martín-Serrano et al., 2000). El objetivo de este trabajo es la caracterización geoquímica del oro procedente de la mina las Cuevas de Terralba.

METODOLOGIA

Se llevó a cabo una cartografía de labores, recogiendo de la labor principal 25 kg de escombrera (Figura 1, C). El material fue lavado mediante un canal y concentrado con batea, obteniendo 118 partículas de oro (Figura 1, D) que fueron posteriormente fotografiadas, medidas y embutidas en una probeta para su estudio en el microscopio petrográfico con luz reflejada (MLR). Por último, se realizaron análisis químicos (n=241) en un microscopio electrónico de barrido (MEB, CAMECA SX100, perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad de Oviedo) para determinar la composición del oro e identificar las inclusiones minerales presentes.

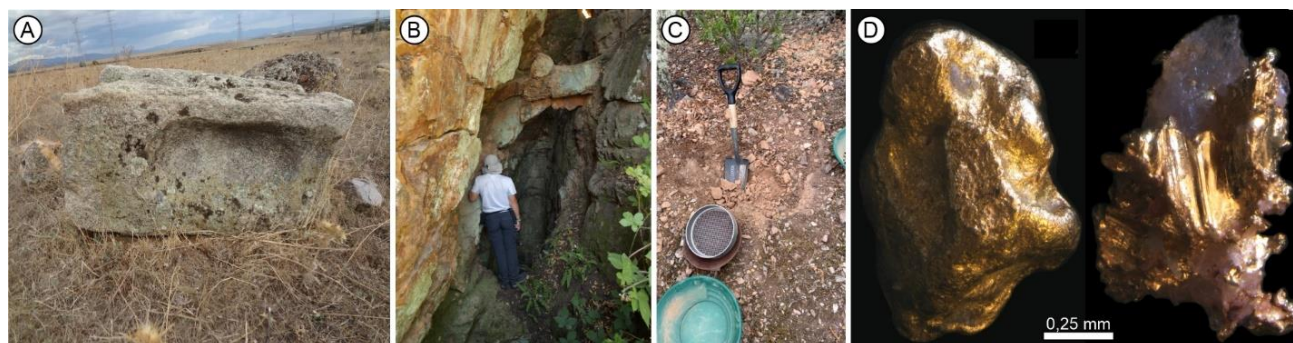


Fig 1. A) Mortero (*caraza*) utilizado para la molienda del filón de cuarzo aurífero. B) Restos de la labor minera. C) Muestreo sobre la escombrera. D) Ejemplo del oro recuperado. Izq.: partícula liberada del cuarzo. Dcha.: oro con restos de cuarzo filoniano.

RESULTADOS Y DISCUSION

Este oro presenta entre 0,04 y 0,78 mm de longitud y en su mayor parte preservan su morfología primaria, solo deformada por el propio proceso extractivo y frecuentemente conserva restos de cuarzo filoniano. Se han estudiado dos tipos de oro. El tipo “Au1” ocupa el núcleo y la mayor parte de las partículas, muestra una textura homogénea. Químicamente, se presenta en forma de aleaciones con porcentajes variables de Au y Ag. Este tipo de oro preserva su signatura química hipogénica primaria y es útil para caracterizar grupos geoquímicos (Stewart et al., 2017); y componen un único grupo composicional: $Au_{(93,0-99,9)}-Ag_{(7,0-0,1)}$. En su interior se han identificado inclusiones de galena, calcopirita y calaverita ($AuTe_2$). El tipo “Au2” se presenta comúnmente como un fino borde que envuelve a Au1 y/o como finas bandas en su interior definiendo puntos triples y con un tono más oscuro que el Au1. Composicionalmente, se trata de un oro de extremada pureza, con valores entre el 99,10 y 99,99 % de Au. Este oro ha sido identificado en otros yacimientos en de la Zona Centro Ibérica y su origen es atribuido a la lixiviación de Ag de la superficie de la partícula, debido a que este elemento es más móvil que el Au en ambiente supergénico y más soluble en soluciones ácidas con cloruros (Barrios, 2014; dos Santos et al., 2020).

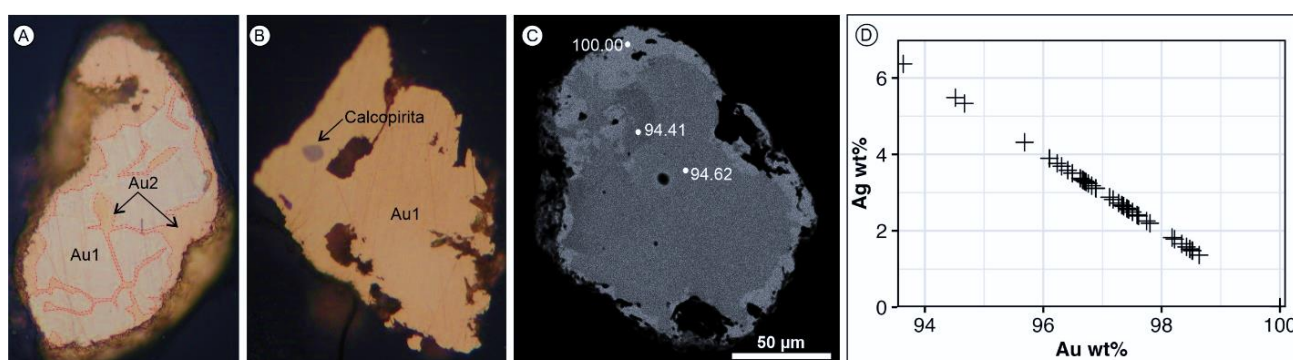


Fig 2. A y B) Microfotografías de cristales de oro (MLR). En A se observan las variedades Au1 y Au2. En B se aprecia una inclusión de calcopirita en Au1 y ausencia de Au2. C) Partícula de oro (MEB) en la que se observa el contenido de Au en % peso para Au1 (hipogénico, color gris oscuro) y Au2 (supergénico, color gris claro). D) Representación de los contenidos de Au vs Ag de las diferentes partículas de oro analizadas en MEB.

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista arqueominero, la presencia de oro confirma que su extracción fue la actividad minera que tuvo lugar en la mina las Cuevas de Terralba. En cuanto a la estructura mineralizada, ésta corresponde a un conjunto de filones de cuarzo encajados en cuarcita ordovícica, que se encuentran mineralizados con oro en forma de finas partículas, aunque no se han observado sulfuros ni otros minerales metálicos, salvo en el interior de las propias partículas de oro. Por último, el oro está formado por un núcleo (Au1) de composición $Au_{(93,0-99,9)}-Ag_{(7,0-0,1)}$ y origen hipogénico, que puede estar recubierto o contener oro supergénico (Au2) desprovisto de plata.

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, 415 p.
- Dos Santos, A.K. Barrios, S. Gómez Barreiro, J. Merinero, R., Compañá, J.M. (2020): Morphological and Compositional analysis of alluvial gold: The Fresnedoso gold placer (Spain). *Ore Geology Reviews*: 103489. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103489.
- Francisco, J.L. (2020): Carazas: minería aurífera romana en Ciudad Rodrigo. *Estudios Mirobrigenses VII*. Ciudad Rodrigo, 29-60.
- Martín-Serrano, A. Monteserín, V. Mediavilla, R. Rubio, F. Santisteban, J.I. Blanco, J.A. Carballeira, J. Carnicero, A. Cantano, M. Carral, M.P. Cruz, M. Fernández, B. Fernández-Ruiz, J., Molina, E. Regueiro, M., Villar, P. (2000): Mapa geológico escala 1:50.000 n°501 La Fuente de San Esteban. Instituto Geológico y Minero de España.
- 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.
- Sánchez Palencia, F.J. (2014): Minería romana en zonas interfronterizas de Castilla y León y Portugal (Asturia y NE de Lusitania). Junta de Castilla y León, Consejería de Cultura y Turismo, 242 p ISBN: 9788469715796.

Análisis geoquímico del oro aluvial del Río de Los Ángeles (Cáceres, España)

Vanessa Leonor Escobar Duche (1*), Santos Barrios Sánchez (1), Kelvin dos Santos Alves (1), Juan Gómez Barreiro (1)

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

* corresponding author: vanessal.escobard@gmail.com

Palabras Clave: Oro aluvial, Signatura geoquímica, Seinäjokita **Key Words:** Alluvial gold, Geochemical signature, Seinäjokite

INTRODUCCIÓN

El estudio de la composición geoquímica del oro aluvial del Río de Los Ángeles, situado en la municipalidad de Casar de Palomero (Cáceres) (UTM: 29TPE 735646/4465802), junto con el análisis de sus inclusiones minerales, permite describir características genéticas de su fuente primaria, así como los procesos endógenos y exógenos que intervienen en su formación y posterior modificación.

METODOLOGÍA

Se lavaron aproximadamente 2 m³ de sedimentos mediante un sluice box, para obtener un concentrado de minerales densos que contuvieron 215 partículas de oro (0,16 - 2,27 mm). Estas fueron embutidas en probetas y pulidas para estudiar su textura interna en el microscopio metalográfico y, posteriormente, determinar la signatura geoquímica mediante microsonda electrónica (EMPA; CAMECA SX100). Las inclusiones minerales y algunas texturas del oro fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS; JEOL 6610LV).

RESULTADOS

Se identificaron tres tipos de oro (Fig. 1), cuyos análisis geoquímicos demuestran que las partículas están formadas por aleaciones Au:Ag (Tabla 1): Au₁ representa el núcleo de las partículas, ocupa la mayor parte de la partícula y está formado por una aleación Au:Ag, y en el 43% de las partículas se determinó trazas de Cu ($\leq 0,14$ wt%), Te ($\leq 0,08$ wt%) y Bi ($\leq 0,09$ wt%); Au₂ presente en el 85% de las partículas, en forma de bordes finos de oro de extremada pureza rodeando a Au₁ y ocasionalmente definiendo bandas en los contactos entre cristales (puntos triples); y Au₃ aparece en el 5% de las partículas y corresponde a finos granos de oro alotriomorfo ($< 10\mu\text{m}$) también de elevada pureza, que aparecen en agregados formados por oxi-hidróxidos de Fe y filosilicatos.

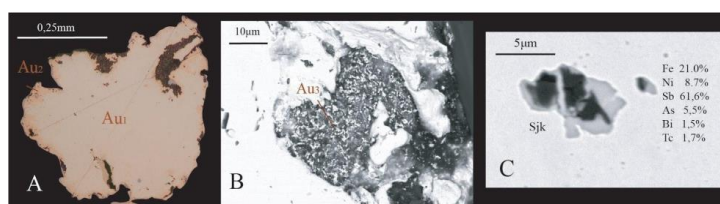


Fig 1. A, B) Partículas de oro en las que se aprecia el Au₁, Au₂ y Au₃. C) Seinäjokita (Sjk) incluida en Au₁. Fotografía A realizada en el microscopio metalográfico (LR). Fotografías B y C realizadas mediante SEM.

Tipo de oro	Au (wt%)	Ag (wt%)	Nº análisis
Au ₁ , prom (DS)	86,1 (6,5)	13,9 (6,5)	297
Au ₂ , prom (DS)	97,0 (3,0)	3,0 (3,0)	14
Au ₃ , prom (DS)	95,1 (4,4)	4,9 (4,4)	8

Tabla 1. Composición química de Au₁ y Au₂ (EMPA) y Au₃ (MEB-EDS). Prom: promedio. DS: desviación estándar.

En cuanto a las inclusiones minerales, fueron identificadas en el 23% de las partículas de oro. Las inclusiones metálicas son principalmente sulfuros (galena, pirita, arsenopirita y calcopirita), minerales del grupo de cobaltita

(gersdorffita: NiAsS, ullmannita: NiSbS) y arseniuros del grupo de la löllingita (breithauptita: NiSb, westerveldita: (Fe,Ni,Co)(As,Sb)). Destaca la seinäjokita ((Fe,Ni)(Sb,As)₂), que es reportada por primera vez en la Península Ibérica. Otras inclusiones corresponden a maldonita (Au₂Bi), hedleyita (Bi₇Te₃), boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁), galenobismutita (PbBi₂S₄), aleksita (PbBi₂Te₂S₂), rutilo, ilmenita y Bi nativo. Dentro de las inclusiones no metálicas se observan principalmente cuarzo, calcita, ankerita y siderita.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La composición química del núcleo de las partículas (Au₁) del Río de Los Ángeles registra la información de su fuente primaria, mostrando aleaciones Au:Ag con un rango de entre 62,6% y 96,2 wt% de Au, compatible con valores encontrados en depósitos de oro mesotermal/orogénico, generalmente con bajos contenidos de Cu (<1wt%) (Townley et al., 2003; Chapman et al., 2021) (Fig. 2). Por otro lado, Au₂ y Au₃, son el resultado de procesos supergénicos, similares a los identificados en oro aluvial en todo el mundo. Habrían tenido lugar por procesos de lixiviación de Ag en soluciones ácidas cloruradas en superficie (dos Santos Alves et al., 2020). Para constreñir la tipología del yacimiento primario se estudiaron las inclusiones de minerales metálicos (sulfuros, sulfoarseniuros, arseniuros), siendo compatibles con depósitos mesotermales (Ketchaya et al., 2022). La aplicación de geotermómetros (ej: arsenopirita), sugieren condiciones de mineralización hipogénica para el Au a temperaturas entre 326° y 570°C (Li et al., 2020). Las fases minerales de Bi o el Bi nativo asociados a löllingita y arsenopirita, evidencian una estrecha relación de etapas de alteración hidrotermal con mineralizaciones de Au (Hem et al., 2001) en yacimientos orogénicos. Los datos presentados son consistentes con las fuentes de oro hipogénico reportadas al oeste de la Zona Centro Ibérica, dentro de un modelo metamórfico orogénico (dos Santos Alves et al., 2020).

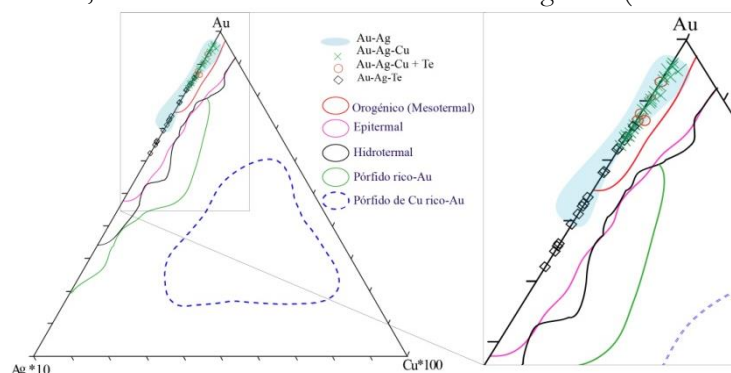


Fig 2. Diagrama Au-Ag-Cu*100 mostrando la composición de las partículas de oro del Río de Los Ángeles (modificado de Townley et al., 2003).

REFERENCIAS

- Chapman, R. J. Banks, D. A. Styles, M. T. Walshaw, R. D. Piazzolo, S. Morgan, D. J. Grimshaw, M. R. Spence-Jones, C. P. Matthews, T. J., Borovinskaya, O. (2021): Chemical and physical heterogeneity within native gold: Implications for the design of gold particle studies. *Mineralium Deposita*, **56(8)**, 1563-1588. DOI: 10.1007/s00126-020-01036-x.
- Dos Santos Alves, K. Barrios Sánchez, S. Gómez Barreiro, J. Merinero Palomares, R., Compañía Prieto, J. M. (2020): Morphological and compositional analysis of alluvial gold: The Fresnedoso gold placer (Spain). *Ore Geology Reviews*, **121**, 103489. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103489.
- Hem, S. R. Makovicky, E., Gervilla, F. (2001): Compositional trends in Fe, Co and Ni sulfarsenides and their Crystal-Chemical Implications: Results from the Arroyo de La Cueva Deposits, Ronda Peridotite, Southern Spain. *The Canadian Mineralogist*, **39(3)**, 831-853. DOI: 10.2113/gscanmin.39.3.831.
- Ketchaya, Y. B. Dong, G. Santosh, M., Lemdjou, Y. B. (2022): Microchemical signatures of placer gold grains from the Gamba district, northern Cameroon: Implications for possible bedrock sources. *Ore Geology Reviews*, **141**, 104640. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104640.
- Li, C. Shen, P. Zhang, X. Shi, F. Feng, H. Pan, H. Wu, Y., Li, W. (2020): Mineralogy and mineral chemistry related to the Au mineralization in the Dundee Fe-Zn deposit, western Tianshan. *Ore Geology Reviews*, **124**, 103650. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103650.
- Townley, B. K. Hérail, G. MaksaeV, V. Palacios, C. Parseval, P. de Sepulveda, F. Orellana, R. Rivas, P., Ulloa, C. (2003): Gold grain morphology and composition as an exploration tool: Application to gold exploration in covered areas. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **3(1)**, 29-38. DOI: 10.1144/1467-787302-042.

Arsenic distribution and mobilization from abandoned mine wastes

Oscar Estrella Lima (1), Ascensión Murciego (1), Esther Álvarez-Ayuso (2*)

(1) Department of Geology. University of Salamanca, 37008, Salamanca (Spain)

(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), 37008, Salamanca (Spain)

* corresponding author: esther.alvarez@irnasa.csic.es

Palabras Clave: As, Residuos mineros, Movilización, Riesgo ambiental. **Key Words:** As, Mine wastes, Mobilization, Environmental risk.

INTRODUCTION

Arsenic (As) is present in diverse metal ores, especially in those including sulfide mineralization. The exploitation of such ores for the elements of economic interest has generated large amounts of wastes exposed to atmospheric conditions, thus provoking sulfide oxidation with the concomitant risk of acid production and release of potentially toxic elements such as As. The main objective of this study was to assess the As distribution in abandoned mine wastes and the risk of further As mobilization to surrounding environment under different environmental conditions.

MATERIALS AND METHODS

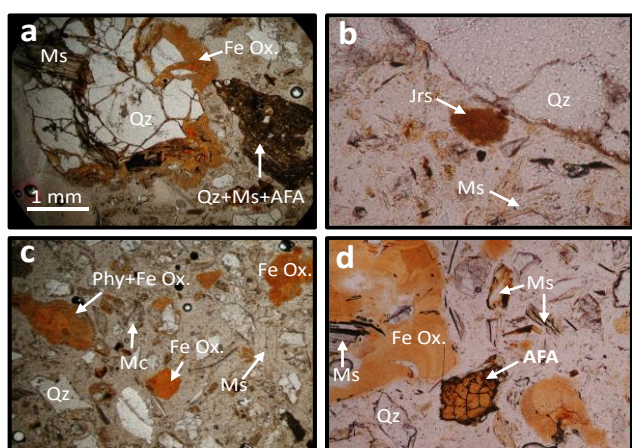
Mine wastes were sampled from a former dump of the Barruecopardo mine, which was the main tungsten deposit in Spain. This dump accumulates small-sized mine-waste particles (< 10 mm). Samples were collected from the surface of this mine dump (0-20 cm) at different places, mixed, and homogenized to generate a composite sample, being subjected to mineralogical, chemical, and environmental characterization. X-ray powder diffraction (XRD), polarized light microscopy (transmitted and reflected light), and electron microprobe were employed to perform the chemical and mineralogical characterization. The following properties were determined in the environmental characterization: pH by the water-saturated paste method, net neutralization potential (NNP) estimated as the difference between the neutralization potential (NP) (method of Sobek et al., 1978) and the acid potential (AP), chemical fractionation following the modified BCR protocol established by Rauret et al. (1999), and leaching behavior using batch [European leaching test EN-12457-4 (2002)] and column studies. Column studies were performed in glass columns (2.95 x 15 cm) packed with 100 g of mine wastes, being leached under saturated flow regime with 6 L of deionized water at a flow rate of 60 mL/h. This water volume is approximately equivalent to 10-year rainfall in the study area (10 years x 900 mm/year). Mine wastes derived from the column leaching studies were also analyzed for their mineralogical characterization as described before.

RESULTS AND DISCUSSION

According to the XRD analyses, the minerals present in mine wastes were quartz, muscovite, microcline, albite, and kaolinite. These minerals were also observed in the microscopic study in transmitted light together with scarce biotite and chlorite, Fe (oxyhydr) oxides (dispersed and covering quartz, mica, and feldspar), jarosite (in small sphere aggregates), and amorphous hydrated ferric arsenates (AFAs) (in grains and as a cementing phase of quartz, feldspar and mica), showing brown, orange, or reddish-brown colors, a cracked appearance, and an isotropic character (Fig. 1). Also, scarce finely disseminated opaque phases were detected, likely corresponding to sulfides, as observed in reflected light microscopy. The spot chemical analyses show that As was mainly found in AFAs (As₂O₅: 32.95-42.61%, Fe₂O₃: 35.62-48.71%, SO₃: 1.74-18.43%), Fe (oxyhydr)oxides (Fe₂O₃: 79.21-81.90%, As₂O₅: 3.01-4.46%, SO₃: 0.12-0.24%), and jarosite (Fe₂O₃: 41.20-45.45%, SO₃: 29.83-35.24%, K₂O, Na₂O and Al₂O₃: <1%, As₂O₅: 0.19-3.98%). In jarosite, the SO₃ content decreased with the increasing As₂O₅, pointing out the structural incorporation of As.

Mine wastes had a pH (3.7) in the range for acid-producing materials (pH < 4) and a negative NNP value (- 1.73 kg CaCO₃/t), theoretically characteristic of acid-producing materials. Nevertheless, materials with intermediate NNP values (from -20 to 20 kg CaCO₃/t) have uncertain acid generation potential. According to the European standard

EN 12457-4 (2002), the leachable As content of mine wastes (0.73 mg/kg) was below the limit value (2 mg/kg) established for the acceptance in landfills of non-hazardous waste (Council Decision 2003/33/EC). The chemical fractionation study showed that As was mostly partitioned in the reducible fraction (55.4%), an important distribution level was also found in the residual fraction (36.9%), while its partitioning in the oxidizable (7.20%) and weak acid-soluble (0.43%) fractions were quite moderate and low, respectively. This As distribution highlights the important role played by amorphous/low crystalline Fe (oxyhydr)oxides to attenuate the As spreading from the mine dump. Nevertheless, there is a great risk of As mobilization if reducing conditions are established. Under these circumstances such phases are dissolved, releasing the As retained by them. The cumulative concentrations of As, Fe, and S leached during the percolation of a water volume equivalent to 10-year rainfall in the study area (Fig. 2) reached values of 4.76, 1.38, and 148 mg/kg, respectively. These leached concentrations, the shape of the leaching curves, and the microscopic study (Fig. 1) showed that the dissolution of jarosite occurred releasing sulfate, iron, and the As retained by this mineral. Also, the partial dissolution of other phases such as AFAs and sulfides should have contributed to the release of such elements. Sulfate remained in solution, whereas iron precipitated, leading to the neoformation of Fe (oxyhydr)oxides, immobilizing only partially the As released from the phase dissolution occurring along the leaching process.



AFA: amorphous ferric arsenates, Fe Ox.: Fe (oxyhydr)oxides, Jrs: jarosite, Mc: microcline, Ms: muscovite, Phy: phyllosilicates, Qz: quartz.

Fig 1. Microscopic images of original (a, b) and leached (c, d) samples.

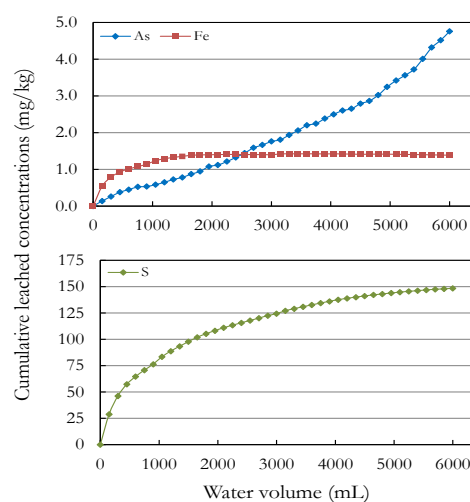


Fig 2. Cumulative concentrations leached from mine wastes.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the agreement signed between Saloro SLU Mining CO and the IRNASA (CSIC) and the University of Salamanca., the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia, Innovación (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), EU, and the project “CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unit of Excellence”, funded by the Junta de Castilla y León (Spain) and cofinanced by the EU (European Regional Development Fund (ERDF) “Europe drives our growth”).

REFERENCES

- Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. Off. J. Eur. Commun., **L11**, 27-49.
- EN-12457-4 (2002): Characterization of Waste - Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges - Part 4: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 L/kg for Materials with Particle Size below 10 mm (Without or With Size Reduction). European Committee for Standardization, Brussels.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, **1**, 57-61.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. (1978): Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. US EPA, Cincinnati, Ohio (EPA 600/2-78-054).

Caracterización mineralógica y textural de las mineralizaciones de Cu-Au de las áreas de Cuevas del Sil y Andarraso (León, España)

Agustina Fernández Fernández (1*), Rodrigo Martín Hernández (1), Susana M^a Timón-Sánchez (2)

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

(2) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 37001, Salamanca (España)

* corresponding author: aff@usal.es

Palabras Clave: Mineralización de Cu-Au, Áreas de Cuevas del Sil y Andarraso, Antiforme del Narcea. **Key Words:** Cu-Au Mineralization, Areas of Cuevas del Sil and Andarraso, Narcea Antiform

INTRODUCCIÓN

Las mineralizaciones de Cu-Au estudiadas están encuadradas en las áreas de Cuevas del Sil y Andarraso, en las minas de Peña Negra y Santibáñez de la Lomba, respectivamente, en el NO de la provincia de León (Fig. 1A). La primera fue explotada hasta 1958 para la obtención de Cu y Au y la segunda hasta los años 20 para el Cu, el Pb y el Au. Han sido objeto de exploración para el Au por la Junta de Castilla y León en 1986 y por SIEMCALSA en 1997, realizándose una investigación posterior, en el año 2002, en el marco del Proyecto de Investigación FEDER. En este trabajo se describen las características morfológicas, mineralógicas, texturales y geoquímicas de estas mineralizaciones, con el objeto de determinar la secuencia paragenética y la distribución del oro.

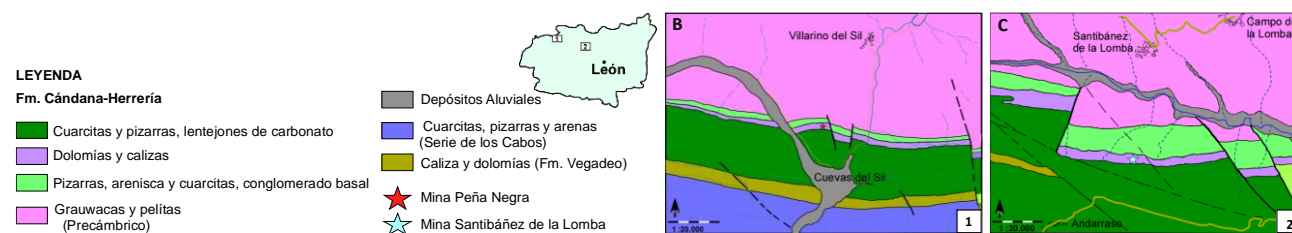


Fig. 1. Situación geográfica (A) y geológica (B y C) de las mineralizaciones estudiadas.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Geológicamente, las mineralizaciones estudiadas se encuentran en el sector norte de la zona Asturoccidental-Leonesa del Macizo Ibérico, en el Dominio del Navia y Alto Sil, en el flanco sur del antiforme del Narcea, donde han sido investigadas otras mineralizaciones de oro (e. g. Tornos et al., 1997, Gómez Fernández et al., 2012). En las dos minas estudiadas, la mineralización consiste en venas de cuarzo encajadas en la Fm. Cándana-Herrería (Cámbrico inferior), formada por dolomías masivas muy recrystalizadas, parcialmente silicificadas, acompañadas de niveles de calizas y calcoesquistos de poca potencia (Figs. 1B y C).

MORFOLOGÍA

La mineralización presenta una morfología fundamentalmente filoniana. En la mina Peña Negra se encuentra asociada a un filón de cuarzo, de potencia variable (hasta 3m), siguiendo una falla tardivarisca que atraviesa las dolomías silicificadas, de dirección de N 80°-120°E y buzamiento 60°-75° N. Ocasionalmente aparece ligada a pequeñas venas de cuarzo o diseminada en la dolomía silicificada. En Santibáñez de la Lomba, se presenta rellenando venas de cuarzo tardías de espesor variable, asociadas a una zona de falla de entre 4 y 6 m de ancho, de dirección N 37°-45°E y buzamiento 42°-70° NO, que ha desarrollado una fuerte silicificación y brechificación de las dolomías encajantes, donde puede también observarse, de forma ocasional, la mineralización diseminada.

MINERALOGÍA Y TEXTURA

La caracterización mineralógica y textural de la mineralización se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica y difracción de rayos X. La mineralización primaria está constituida por sulfosales, sulfuros y oro nativo diseminados en las venas de cuarzo, en las zonas de alteración hidrotermal y en la propia dolomía encajante (Fig. 2 A). En la mina Peña Negra las sulfosales corresponden principalmente a tetraedrita (Fig. 2B), y en Santibáñez de la Lomba a tetraedrita, jamesonita, bournonita y boulangerita y, de forma ocasional, a meneghinita (Fig. 2 C). Los sulfuros primarios que la forman son calcopirita, esfalerita, pirita y galena, siendo los dos primeros más abundantes en la mina Peña Negra, junto a sulvanita, y los dos últimos en Santibáñez de la Lomba, donde también es frecuente la presencia de arsenopirita (Fig. 2D). El oro nativo es un mineral minoritario en ambas mineralizaciones, y se presenta como inclusiones en las sulfosales y como oro libre diseminado en el cuarzo.

La secuencia mineral, establecida en la mina Peña Negra, es la siguiente: en primer lugar, se formaría el cuarzo primario o precoz, acompañado de una silicificación de la dolomía y la precipitación de tetraedrita, \pm sulvanita y pirita y, hacia el final de esta fase, calcopirita, esfalerita y galena. Posteriormente, tendría lugar la formación del cuarzo tardío junto con una nueva generación de tetraedrita, \pm sulvanita, pirita y el oro nativo. Por último, se produciría la alteración supergénica que dio lugar a la formación de los minerales secundarios: covelina y, de forma más tardía, a azurita, malaquita, brochantita, descloizita y, finalmente, oxi-hidróxidos de Fe.

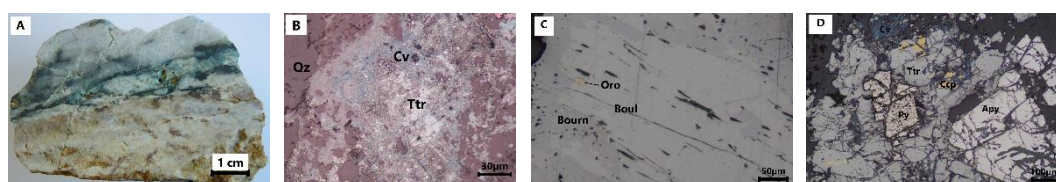


Fig. 2. Contacto entre el cuarzo primario y el tardío, brechificado (A). Microfotografías: tetraedrita masiva parcialmente alterada a covelina (B), intercrecimiento de bournonita y boulangerita con inclusiones de oro nativo (C) y tetraedrita acompañada de calcopirita (ambas alteradas a covelina), pirita y arsenopirita. (Tr: tetraedrita, Ccp: calcopirita, Py: pirita, Apy: arsenopirita, Cv: covelina, Qz: cuarzo).

GEOQUÍMICA

El estudio geoquímico, realizado en base al análisis químico de 28 muestras de la mina Peña Negra y 42 de Santibáñez de la Lomba (JCyL, 1986), indica que el Au, con contenidos desiguales en las muestras mineralizadas, tiene unos coeficientes de correlación significativos y positivos con el Cu y el Sb, corroborando su asociación con las sulfosales.

CONCLUSIONES

Las características de las mineralizaciones de Cu-Au de las áreas de Cuevas del Sil y Andarraso, descritas en este trabajo, indican que se trata de mineralizaciones hidrotermales filonianas, formadas por la circulación de fluidos a través de las zonas de brecha y fracturas asociadas, semejantes a las descritas por Groves et al. (1998) para los depósitos de oro orogénico.

REFERENCIAS

- Gómez-Fernández, F. Vindel, E. Martín-Crespo, T. Sánchez, V. González-Clavijo, E. Matías, R. (2012): The llamas de cabrera gold district, a new Discovery in the varican basement of northwest Spain: A fluid inclusion and stable isotope study. *Ore Geol. Rev.*, **46**, 68-82.
- Groves, D.I. Goldfarb, R.J. Gebre-Marian, M. Hagemann, S.G. Robert, F. (1998): Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geol. Rev.*, **13**, 7-27.
- Junta de Castilla y León (1986): Estudio geológico-minero en el área de Salientes-Cuevas del Sil (Informe interno, 15) y en el área de Andarraso (Informe interno, 17).
- FEDER (2002): Estudio geológico y metalogénico de las mineralizaciones hidrotermales de oro y metales asociados de la Comunidad Autónoma de Castilla y León (España). Memoria inédita.
- SIEMCALSA (1997): Mapa Geológico y Minero de Castilla y León, Escala 1:400.000. Junta de Castilla y León.
- Tornos, F., Spiro, B., Shepherd Thomas, J., Ribera, F. (1997): Sandstone-hosted gold lodes of the southern West Asturian Leonese zone (NW Spain). *Chron. Rech. Min.* **528**, 71-86.

Concentración y especiación de elementos traza en el agua de poro de suelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández-Landero (1*), Inmaculada Giráldez (2), Juan Carlos Fernández-Caliani (1), Emilio Morales (2), Cinta Barba-Brioso (3), Isabel González (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Química. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(3) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41071, Sevilla (España)

* corresponding author: sandra.fernandez@dct.uhu.es

Palabras Clave: Suelos mineros, Solución del suelo, Metales pesados. **Key Words:** Mine soils, Soil solution, Heavy metals.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los suelos afectados por la minería metálica generalmente se cuantifica tomando como base el contenido total de elementos traza potencialmente tóxicos, o bien el grado de solubilización de tales elementos al poner el suelo en contacto con agua mediante ensayos de lixiviación. Sin embargo, el agua intersticial de los poros del suelo (solución del suelo) ofrece una información más valiosa sobre la disponibilidad de estos contaminantes y una indicación más precisa del riesgo ambiental (Nolan et al., 2003). La concentración de elementos traza en la solución del suelo depende de una serie de procesos interrelacionados que implican reacciones de complejación, oxidación-reducción, precipitación-disolución y adsorción-desorción. En este trabajo se analizó el agua intersticial de varios suelos contaminados por actividades mineras con el objetivo de determinar los niveles de concentración y la distribución de las especies de As, Cd, Cu, Pb y Zn disueltas en la solución del suelo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco muestras representativas de suelos contaminados con diferentes tipos de residuos mineros y metalúrgicos de la provincia de Huelva: escorias de la antigua fundición de Riotinto (ZA); sulfuros lixiviados de los terreros de La Naya (LN), también en Riotinto; cenizas de tostación de pirita, en Peña de Hierro (PH); drenajes ácidos de Filón Norte, en Tharsis (TH); y residuos de pirita abandonados en el estuario de Huelva (DR). Una detallada caracterización mineralógica y geoquímica de estos suelos mineros puede consultarse en Fernández-Landero et al. (2023). Las muestras (1 kg) se instalaron en macetas de polipropileno y se regaron con agua destilada hasta saturar el sistema poroso del suelo. La solución del suelo fue muestreada en condiciones de humedad equivalente a la capacidad de campo con una sonda de succión Rhizon®, consistente en un polímero inerte con tamaño de poro 0,15 μm que, una vez húmedo, permite extraer el agua del sistema poroso con un vial de vacío o una jeringa de 50 mL acoplada mediante un conector luer-lock. En el agua de poro extraída con este procedimiento se midieron los valores de pH, Eh y conductividad eléctrica, así como las concentraciones de elementos traza (ICP-OES Agilent 5110) y sulfatos (método turbidimétrico). La distribución de las especies iónicas dominantes se determinó con el programa de modelación PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). Los resultados se compararon estadísticamente mediante la prueba t de Student con los datos de movilidad obtenidos previamente en ensayos de lixiviación conforme a la norma UNE-EN 12457-4 (Fernández-Landero et al., 2022).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El agua de poro de los suelos estudiados es ultra-ácida ($\text{pH} < 3,5$), de carácter fuertemente oxidante (Eh entre 616 y 718 mV) y presenta elevadas concentraciones de sulfatos (hasta $75,3 \text{ g L}^{-1}$). Los valores más extremos se registraron en la solución extraída del suelo contaminado con cenizas de pirita (PH). Los elementos traza disueltos en la solución del suelo varían en un amplio rango de concentración (Tabla 1), lo que refleja la gran diversidad geoquímica de los suelos mineros. Las concentraciones más elevadas de Cu (1104 mg L^{-1}), Zn (673 mg L^{-1}), As (154 mg L^{-1}), Pb ($50,9 \text{ mg L}^{-1}$) y Cd ($8,0 \text{ mg L}^{-1}$) se midieron asimismo en la muestra PH. Por el contrario, los valores más moderados de

tales elementos se obtuvieron en el agua intersticial de los suelos contaminados con residuos de escorias (ZA) y afectados por el drenaje ácido de las escombreras de Tharsis (TH). Estos suelos presentaron los valores de pH más elevados y las concentraciones de sulfatos más bajas.

Suelos mineros	pH	Eh mV	CE mS/cm	Sulfato mg/L	As mg/L	Cd mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L
DR	2,3	641	12,0	12927	1,49	0,73	397	2,44	75,7
PH	1,8	718	24,8	75334	154	8,05	1104	50,9	673
ZA	3,5	632	2,40	973	0,08	0,16	53,5	0,03	27,3
LN	1,5	616	26,9	20664	58,7	0,38	29,5	8,65	26,1
TH	3,1	634	6,00	6680	0,01	0,04	25,3	0,11	21,2

Tabla 1. Parámetros físico-químicos y concentraciones de sulfato y elementos traza medidas en la solución del suelo.

Los cálculos de especiación química (Fig. 1) muestran que los metales en disolución se encuentran mayormente formando complejos con sulfatos y, en menor proporción, como especies iónicas libres (M^{2+}), mientras que $H_2(AsO_4)^-$ es la especie dominante de arsénico.

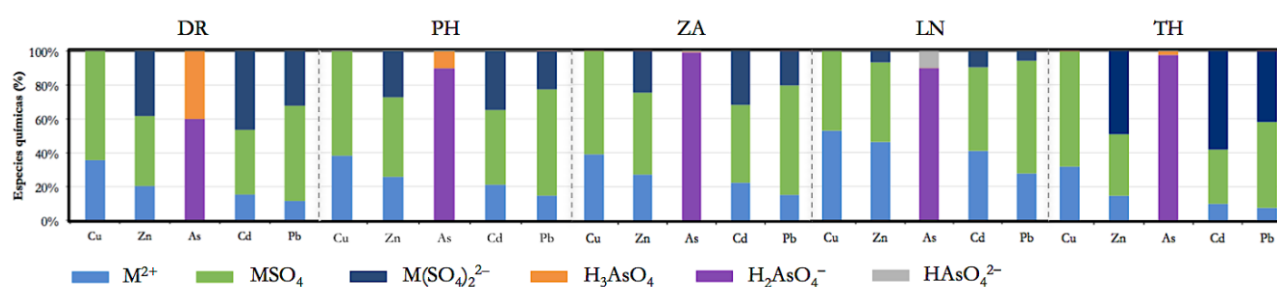


Fig. 1. Especiación de As y metales pesados en la solución de los suelos mineros.

El agua de poro representa la fracción de agua edáfica absorbible por las plantas. Así pues, la fitodisponibilidad potencial de los elementos traza analizados aumenta en este orden: TH \approx ZA < DR \approx LN \ll PH. Los contenidos de sulfatos y elementos traza medidos en el agua de poro son significativamente más elevados ($p > 0,05$) que en la solución recuperada mediante ensayos de lixiviación (Fernández-Landero et al., 2022). Por consiguiente, en virtud del principio de precaución, se recomienda el uso preferente de la solución extraída con muestreadores de tipo Rhizon® para evaluar la ecotoxicidad y el riesgo ambiental de los suelos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una contribución al proyecto P-18-TP-3503, financiado por la Junta de Andalucía en colaboración con la empresa Diseño de Soluciones Medioambientales (DSM).

REFERENCIAS

- Fernández-Landero, S., Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, I., Morales, E., Barba-Brioso, C., González, I. (2022): Potencial de acidificación y lixiviación de elementos traza en tecnosuelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos. *Macla*, **26**, 54–55.
- , Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, I., Morales, E., Barba-Brioso, C., González, I. (2023): Soil contaminated with hazardous waste materials at Rio Tinto mine (Spain) is a persistent secondary source of acid and heavy metals to the environment. *Minerals*, **13**, 456.
- Nolan, A.L., McLaughlin, M.J., Mason, S.D. (2003): Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 90–98.
- 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, book 6, chap. A43, 497 p.

Zonaciones de Co, Cu y Ni en minerales hidrotermales del grupo de la pirita

Amira Rosa Ferreira García (1*), José María González-Jiménez (1), Lola Yesares (2), Idael F. Blanco-Quintero (3), Fernando Gervilla (1,4), Rubén Piña (2)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

*Corresponding author: amirarosa.ferreira.g@csic.es

Palabras Clave: Pirita, Cinabrio, Zonación concéntrica, Sierra de Orihuela. **Key Words:** Pyrite, Cinnabar, Concentric zoning, Sierra de Orihuela.

INTRODUCCIÓN

La pirita (FeS_2) cristaliza en el sistema cúbico (grupo espacial $Pa-3$), siendo el constituyente fundamental de muchos tipos de mineralizaciones metálicas formadas en un amplio rango de sistemas hidrotermales. En éstas, la pirita puede llegar a contener concentraciones importantes de metales de alto valor económico (e.g., Au, Ag, Cu, Zn, Co, Ni), tanto en solución sólida como en forma de partículas de tamaño nano y micrométrico (Detitius et al., 2011; Reich et al., 2013; González-Jiménez et al., 2022; Yesares et al., 2023).

Un aspecto importante, y poco tratado en la literatura científica, es el origen de los diferentes tipos de zonaciones (en mosaico, sectorial, oscilatoria y parcheada) que muestran los cristales de pirita en los sistemas hidrotermales (Reich et al., 2013; Tardani et al., 2017; Yesares et al., 2023). Los modelos tradicionales sugieren que dichas zonaciones son el reflejo de la presencia de cantidades variables de elementos traza en la estructura que, a su vez, registran cambios en las condiciones del fluido mineralizador. Por ejemplo, el As^{-1} , junto con Sb^{-} , Te^{-} y Se^{-} , entran en la estructura de la pirita sustituyendo al S^{-} cuando el fluido mineralizador es predominantemente reductor. En cambio, el As^{+3} , junto con Co, Ni, Cu, Zn, Hg y Pb, sustituyen al Fe^{+2} en condiciones ligeramente oxidantes (Detitius et al., 2008; 2011). Por el contrario, las observaciones más recientes de cristales zonados de pirita mediante determinaciones espectroscópicas (XANES) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) demuestran que el enriquecimiento de todos estos elementos en sectores concretos de los cristales de pirita se debe a la presencia de nanopartículas (Reich et al., 2013; González-Jiménez et al., 2022).

En este trabajo se presenta un estudio preliminar de zonaciones de minerales del grupo de la pirita que forman parte de una mineralización metálica de origen hidrotermal (pirita + hematites + cinabrio) encajada en rocas hipoabisales de composición básica (ofitas) que afloran en la Sierra de Orihuela, en Alicante (España). Los análisis químicos realizados a escala micrométrica con microsonda de electrones (EPMA) y los estructurales obtenidos mediante HRTEM sugieren que la zonación de los minerales del grupo de la pirita está asociada a la incorporación de cantidades significativas de Co, Cu y Ni en solución sólida, junto con cinabrio (HgS) en forma de nanopartículas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio básico de los minerales del grupo de la pirita objeto de este estudio mediante microscopía de luz reflejada y HRSEM muestra zonaciones concéntricas y oscilatorias. Éstas consisten en una alternancia de bandas de composición “pura” de pirita con otras muy enriquecidas en Co, Cu y Ni, e inclusiones de cinabrio.

Los análisis químicos realizados por medio de EPMA muestran que las piritas contienen 50,50-54,06% en peso de S, 10,48-47,25% en peso de Fe y 0,05-2,96% en peso de As. Por su parte, las concentraciones de Co en algunas de las bandas alcanzan hasta 7,51% en peso, las de Cu hasta 14,68% en peso y las de Ni hasta 23,99% en peso. Tomados en conjunto, el Co, Cu y Ni se correlacionan positivamente entre sí, mientras que estos elementos y el Fe presentan

una correlación negativa al igual que el As y S. Estas composiciones obtenidas son intermedias y se corresponden con los espacios composicionales del mineral pseudocúbico villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe)₂S₂ (Marcos et al., 1996) y la serie de solución sólida de minerales cúbicos pirita (FeS₂)-vaesita (NiS₂)-cattierita (CoS₂) (Springer & Long, 1963). Las observaciones a nanoescala, obtenidas con el microscopio de transmisión de alta resolución en láminas electrotransparentes preparadas con haz iónico focalizado (FIB), de las diferentes bandas que forman la zonación sugieren que el Co, Cu, Ni y Fe están disueltos en la estructura de estos minerales. En este sentido, las correlaciones positivas entre el Co, Cu y Ni detectadas en los análisis de microsonda electrónica de la pirita s.s., así como las correlaciones negativas entre estos metales y el Fe confirman su incorporación en la estructura sustituyendo al Fe²⁺ (Deditius et al., 2008; 2014). En cambio, la presencia de nanoinclusiones de cinabrio revelan que este elemento no está albergado en la estructura de estos sulfuros.

Los rasgos texturales, composicionales y estructurales observados sugieren que los cristales zonados objeto de este estudio consisten en una alternancia de minerales del grupo de la pirita, principalmente, cuyo origen se relaciona con variaciones de la composición química del fluido que los depositó.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio y el contrato predoctoral de AMRFG es apoyado por el proyecto PROYEXCEL_00705 "Metallogeny of Cobalt in the Betic Cordillera (Ref.P21-00705)", financiado por la Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades y "FEDER una manera de hacer Europa".

REFERENCIAS

- Deditius, A. P., Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., Ewing, R. C. (2014): The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**, 644 - 670. DOI: 10.1016/j.gca.2014.05.045.
- Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S. E., Ewing, R. C., Hough, R., Walshe, J. (2011): Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**(1), 32 - 46. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.003.
- Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Renock, D., Ewing, R. C., Ramana, C. V., Becker, U., Kesler, S. E. (2008): A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(12), 2919 - 2933. DOI: 10.1016/j.gca.2008.03.014.
- González-Jiménez, J. M., Yesares, L., Piña, R., Sáez, R., de Almodóvar, G. R., Nieto, F., Tenorio, S. (2022): Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, **145**, 104875. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104875.
- Marcos, C., Paniagua, A., Moreiras, D. B., Garcia-Granda, S., Diaz, M. R. (1996): Villamaninite, a case of noncubic pyrite-type structure. *Acta Cryst*, **B52**, 899-904. DOI: 10.1107/S0108768196002996.
- Reich, M., Deditius, A., Chryssoulis, S., Li, J. W., Ma, C. Q., Parada, M. A., Barra, F., Mittermayr, F. (2013): Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **104**, 42 - 62. DOI: 10.1016/j.gca.2012.11.006.
- Springer, G. & Long, J. V. P. (1963): Electron-Probe Analysis of Minerals in the System FeS₂-CoS₂-NiS₂. *Materials Science, X-ray Optics and X-ray Microanalysis*, 611-617. DOI: 10.1016/B978-1-4832-3322-2.50059-7.
- Tardani, D., Reich, M., Deditius, A. P., Chryssoulis, S., Sánchez-Alfaro, P., Wrage, J., Roberts, M. P. (2017): Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **204**, 179-204. DOI: 10.1016/j.gca.2017.01.044.
- Yesares, L., Piña, R., González-Jiménez, J. M., Sáez, R., de Almodóvar, G., Fanlo, I., Pons, J. M., Vega, R. (2023): Distribution of critical metals in evolving pyrite from massive sulfide ores of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*. **153**. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.105275.

Evaluation of the porosity of one-part alkali-activated materials based on volcanic ash and its influence on the decay by salt crystallization

Claudio Finocchiaro (1*), Laura Crespo-López (2), Giuseppe Cultrone (2), Germana Barone (1), Paolo Mazzoleni (1)

(1) Department of Biological, Geological and Environmental Sciences. University of Catania, 95129, Catania (Italy)

(2) Department of Mineralogy and Petrology. University of Granada, 18071, Granada (Spain)

* corresponding author: claudio.finocchiaro@unict.it

Palabras Clave: Ceniza volcánica, Materiales activados alcalinamente, Reciclaje, Deterioro. **Key Words:** Volcanic ash, Alkali-activated materials, Recycle, Decay.

INTRODUCTION

A new approach is required to move towards a circular economy where waste is used. In this context, alkali-activated materials (AAMs) are gaining attention as a promising alternative to traditional building materials. AAMs are manufactured by the combination of a pulverized aluminosilicate precursor and an alkaline solution at low-temperature (<100°C) and can utilize natural and industrial waste precursors, making them a sustainable option for the construction industry (Provis & Van Deventer, 2014). In general, alkali-activated process aligns with the European policy of promoting an Ecological Transition towards environmental sustainability, which emphasizes the need for sustainable industrial processes and reduced exploitation of natural resources. Currently, volcanic ash has been considered a waste material with high management costs. However, in recent years, researchers have been exploring the feasibility of using volcanic ash from Mt. Etna (Italy) for building and restoration purposes in an alkaline environment. This approach involves using the ash as a two-part system with promising results in various researches (Finocchiaro et al., 2022; Fugazzotto et al., 2023). In this study, one-part volcanic ash-AAMs was analysed to evaluate the porosity and its influence on the decay by salt crystallization.

MATERIALS AND METHODS

One-part volcanic ash-AAMs samples were prepared using volcanic ash, metakaolin, sodium hydroxide and silicate at solid state. The mixing was performed using only tap water, whose mixture was used to fill cubic moulds of 4 cm in length. The investigation involved performing hydric tests (free and forced water absorption, and drying tests) according to UNE-EN 13755 and NORMAL 29/88 standards, and mercury intrusion porosimetry (MIP) using a Micromeritics Auto-pore IV 9500 porosimeter. Ultrasound was employed to assess the compactness of AAMs samples by using a Controls 58-E4800 ultrasonic pulse velocity tester. The direct method specified in accordance with the ASTM D2845 standard was utilized to measure the propagation of P-waves in the three orthogonal directions of cubic samples. Furthermore, the sample set was subjected to fifteen salt crystallization cycles to simulate the decay resulting from the dissolution and recrystallization of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ within their porous systems following the UNE-EN 12370 standard.

RESULTS

Fig. 1 shows the main results concerning the hydric (a) and MIP (b) tests. AAM-samples evidence a slow and little absorption capacity. In the step of forced water absorption, the set displays a typical behaviour of tortuous porosity (Cultrone et al., 2005). Moreover, the saturation is contrasted to a very slow drying achieved after around three weeks (Fig. 1a). The MIP results evidence an average of 2.0 (g/cm^3) of apparent density and 20% of accessible porosity, while the main pore size is ranged between 0.01 and 0.1 μm (Fig. 1b). The salt crystallization cycles do not highlight significant weight loss, despite the sample set is characterized by very low pore sizes. The ultrasound results display an average velocity of 2430 m/s, in accordance with the range found in the literature related to metakaolin-geopolymer (Ghosh et al., 2018).

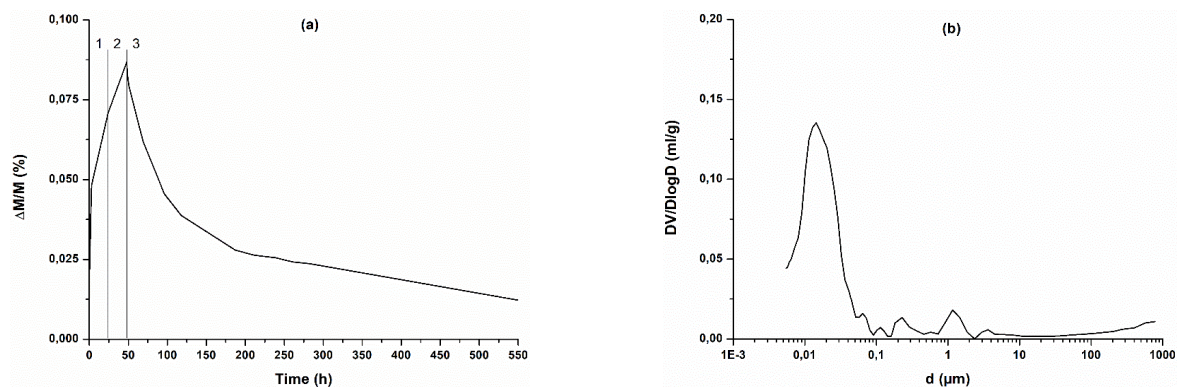


Fig 1. Pore system of synthesized materials: (a) hydric and (b) pore size distribution results.

CONCLUSIONS

The proposed methodological approach was useful to define the microstructural features of these synthesized materials to assess their decay behaviour. Indeed, the obtained results highlight small size of pores, confirmed, also, by the slow absorption-drying cycles recorded during the hydric tests. This behaviour can be due to the interaction of matrix's sample and water which produces the formation of a gel inside the pores which hampers the drying. The salt ageing test evidences an excellent resistance to salt crystallization. Therefore, they can represent a potential eco-friendly material for building and restoration interventions with a simplified mixing procedure contrary to the common two-part AAMs, representing thus an adding value for this material class.

ACKNOWLEDGEMENT

This research has been founded by the research group RNM-179 of the Junta de Andalucía and the research project B-RNM-188-UGR20.

REFERENCES

- ASTM D2845, Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constant of Rock, American Society for Testing and Materials, USA, 2005.
- Cultrone, G., Sebastian, E., de la Torre, M.J. (2005): Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives, *Construction and Building Materials*, **19**, 39–48. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2004.04.035.
- Finocchiaro, C., Belfiore, C.M., Barone, G., Mazzoleni, P. (2022): IR-Thermography as a non-destructive tool to derive indirect information on the physical-mechanical behaviour of alkali activated materials, *Ceram. Int.* DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2022.08.174.
- Fugazzotto, M., Occhipinti, R., Caggiani, M. C., Coccato, A., Finocchiaro, C., Lanzafame, G., Mazzoleni, P., Nucatolo, G., Piacenti, G., Starinieri, S., Stroschio, A., Barone, G. (2023): Restoration feasibility study by using alkali activated mortars based on Mt. Etna volcanic ash: The case study of Monreale Cathedral (Palermo, Italy), *Mater. Lett.*, **333**, 133626. DOI: 10.1016/J.MATLET.2022.133626.
- Ghosh, R., Sagar, P.S., Kumar, A., Kumar Gupta, S., Kumar, S. (2018): Estimation of geopolymer concrete strength from ultrasonic pulse velocity (UPV) using high power pulser. *Journal of Building Engineering*, **16**, 39-44. DOI: 10.1016/j.jobbe.2017.12.009.
- NORMAL 29/88, Misura dell'indice di asciugamento (drying index), ICR-CNR, Rome, Italy, 1988.
- Provis, J.L. & Van Deventer J.S.J. (2014): Alkali Activated Materials: State-of-the-art Report, RILEM TC 224-AAM. DOI: 10.1007/978-94-007-7672-2.
- UNE-EN 12370, Natural Stone Test Methods. Determination of Resistance to Salt Crystallization, AENOR, Madrid, Spain, 2020.
- UNE-EN 13755, Natural Stone Test Methods. Determination of Water Absorption at Atmospheric Pressure, AENOR, Madrid, Spain, 2008.

Estudio comparativo de haloisita y caolinita desordenada

Andrea García Vicente (1*), Adrián Lorenzo Hernández (1), Emilia García-Romero (2,3), Mercedes Suárez Barrios (1)

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

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

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

* corresponding author: andrea_gar@usal.es

Palabras Clave: Haloisita, Caolinita desordenada, TEM. **Key Words:** Halloysite, Disordered kaolinite, TEM.

INTRODUCCIÓN

La haloisita es un politipo no planar del grupo de la caolinita (filosilicatos dioctaédricos de tipo 1:1). Su estructura es similar a la de la caolinita, con excepción de una capa de agua que se une por puentes de hidrógeno a la lámina 1:1. Además, en la haloisita existe un desplazamiento en el apilamiento de las láminas respecto a los ejes cristalográficos a y b y un elevado grado de desorden estructural en la superposición de láminas sucesivas. El espaciado reticular varía en función de su estado de hidratación, presentando un espaciado de 10 Å si la hidratación es completa y de 7 Å si se encuentra parcialmente hidratada. El proceso de deshidratación es irreversible (Joussein et al., 2005). La haloisita se utiliza en diversas aplicaciones industriales debido a su morfología tubular y a la polaridad en la carga. En este trabajo se muestran las similitudes existentes entre ciertas haloisitas y caolinita desordenada que podrían indicar una relación genética entre ambos politipos.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se seleccionaron 17 muestras previamente identificadas como haloisita y 6 muestras de caolinitas desordenadas con el objetivo de realizar una caracterización morfológica y textural, así como la comparación entre ambos tipos de muestras. El estudio mineralógico se realizó mediante difracción de rayos-X (DRX) en capilar con tubo de Mo, en un difractor de polvo cristalino X'Pert PRO MPD PANanalytical. El estudio morfológico se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM 1400 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME). Se realizaron más de 2000 medidas de las dimensiones de los tubos de haloisita. Se tomaron medidas de longitud del tubo (L), diámetro interno (d) y diámetro externo (D) (Fig. 1a), con el objetivo de examinar distribuciones normales de tamaños.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX indican la existencia de haloisitas hidratadas y deshidratadas en el grupo de muestras estudiadas. En las haloisitas deshidratadas, la reflexión basal fluctúa entre 7,45-7,20 Å según el grado de orden/desorden (Fig. 2). Se ha encontrado que los difractogramas de caolinita desordenada tienen gran similitud con los de la haloisita deshidratada (7 Å), de modo que si se considera de manera global la morfología de los difractogramas de algunas de las muestras estudiadas se puede observar una transición gradual entre ambas. Del mismo modo, hay una variación gradual en algunos espaciados (Fig. 2). La haloisita (7 Å) y la caolinita desordenada difieren principalmente en la anchura de la reflexión basal 001 y en la presencia del triplete difuso localizado en la región comprendida entre 15-18°2θ (WL= 0,709 Å). Las reflexiones no basales *hkl* progresan desde bandas difusas en haloisita (7 Å) hasta picos bien definidos en los términos intermedios y en caolinita desordenada (Fig. 2).

Los resultados de TEM muestran la morfología tubular característica de la haloisita (Fig. 1a) y laminar en la caolinita desordenada (Fig. 1b). Sin embargo, en las muestras de haloisita más ordenada y en las caolinitas más desordenadas se ha observado la coexistencia de tubos y láminas. Las partículas tubulares de haloisita son de tamaños diferentes, tanto en diámetros (D y d) como en longitudes de tubo (L). Por otra parte, se han identificado cristales en forma de

placas pseudohexagonales en las terminaciones de los tubos (Fig. 1c) y se ha observado una correlación entre diámetros externos elevados y la presencia de placas hexagonales.

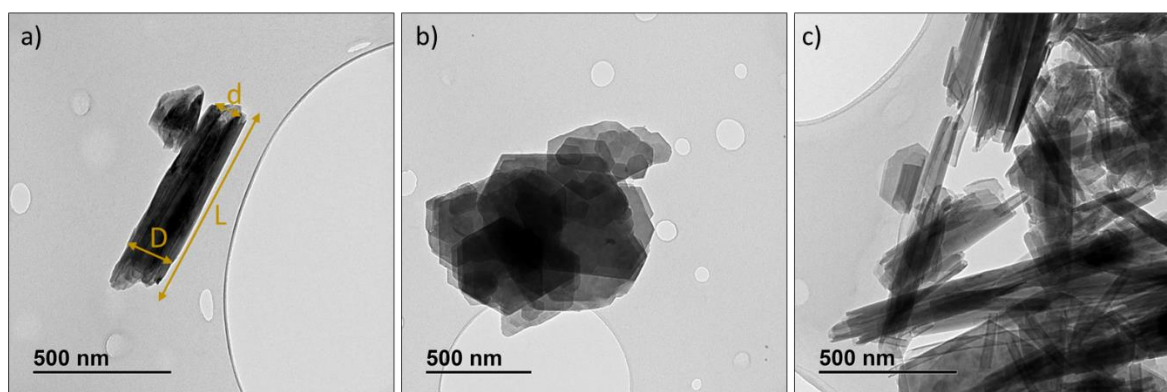


Fig 1. Imágenes de TEM: a) Cristal de haloisita con indicación de las dimensiones medidas. b) Cristales de caolinita desordenada. c) Cristales tubulares de haloisita con terminaciones hexagonales

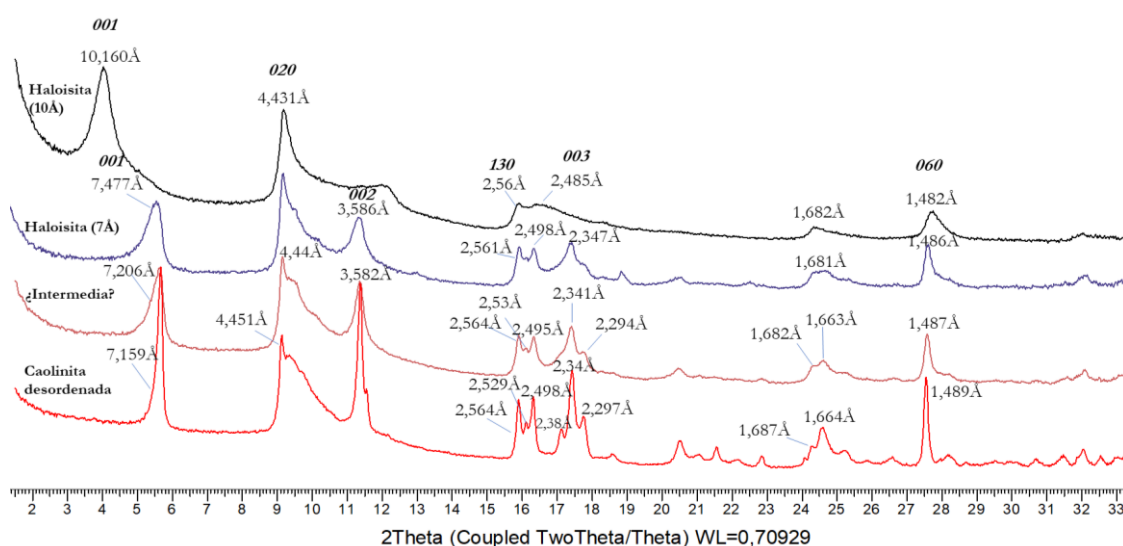


Fig 2. Difractogramas de haloisita (10 Å), haloisita (7 Å), posible intermedia haloisita-caolinita y caolinita desordenada.

CONCLUSIONES

En DRX se han encontrado similitudes en los perfiles de difracción entre algunas de las haloisitas estudiadas y la caolinita desordenada, que hacen pensar en la existencia de una transición gradual y una relación genética entre ambos polítipos. Estos resultados preliminares plantean nuevos interrogantes que precisan de estudios más detallados mediante técnicas térmicas y espectroscópicas que permitan comprender qué tipo de defectos y en qué direcciones cristalográficas existen estos para condicionar el enrollamiento de las láminas.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto PID-2019-106504RB financiado por MCIN/AEI/ 10.130 39/501100011033.

REFERENCIAS

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B.J.C.M. (2005). Haloisite clay minerals—a review. *Clay minerals*, **40**, 383-426.

Análisis estructural y geoquímico de las serpentinitas de Tehuitzingo (Sur de México)

Israel David Garduño-Torres (1*), Vanessa Colás (2), Elisa Fitz-Díaz (3), Leticia Alba-Aldave (3)

(1) Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México (México)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza (España)

(3) Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México (México)

* corresponding author: israelcgm25@gmail.com

Palabras Clave: Serpentinitas, Deformación, Geoquímica. **Key Words:** Serpentinites, Deformation, Geochemistry.

INTRODUCCIÓN

Las rocas metamórficas paleozoicas que constituyen el basamento del sur de México son conocidas como Complejo Acatlán, las cuales comprenden cinturones de rocas con bajo grado metamórfico (i.e., facies de esquistos/subesquistos verdes) yuxtapuestos a rocas de alto grado (i.e., facies de esquistos azules/eclogitas) que se extienden ca. 100 km de longitud con una tendencia N-S (Ortega-Gutiérrez, 1978; Ortega-Gutiérrez et al., 2018). El grupo parautoctono de alto grado metamórfico, conocido como Ensamble Piaxtla, comprende esquistos azules, eclogitas, mica-esquistos y rocas máficas y ultramáficas parcial o completamente serpentinizadas. El cuerpo de serpentinitas de mayor extensión se encuentra en la parte central del Complejo Acatlán y es conocido como serpentinita de Tehuitzingo (ca. 6 km de largo y 2 km de ancho) y, aunque se han realizado diversos estudios, no existe un registro previo enfocado en el análisis estructural que incluya la geoquímica e identificación de los distintos polimorfos de serpentina.

RESULTADOS

En las serpentinitas de Tehuitzingo se han reconocido tres tipos de foliaciones: i) foliación S₁ penetrativa con rumbo NNE-SSW (~015°/62°); ii) foliación espaciada con rumbo NW-SE (~345°/60°) y; iii) foliación S₃ con rumbo (~234°/85°) (Fig. 1). Además, se han identificado tres tipos de texturas en las serpentinitas: i) serpentinitas masivas o en bloques rígidos, mayormente fracturadas; ii) serpentinitas foliadas, con un dominio de foliación desde espaciado hasta continua, esquistosa y; iii) serpentinitas con textura cataclástica. A partir del análisis petrográfico y microestructural y la identificación de los diferentes polimorfos de serpentina, mediante SEM y espectroscopía por dispersión Raman, se observa que las serpentinitas masivas están constituidas por texturas pseudomórficas en malla, reloj de arena y texturas no pseudomórficas interpenetrativa e interconectada, donde los principales polimorfos son lizardita y crisotilo. En las serpentinitas foliadas los dominios de foliación S₁ están formados principalmente por cristales aciculares de antigorita y transiciones de lizardita/antigorita; mientras que en la foliación S₂ y S₃ el polimorfo principal es antigorita. Además, las serpentinitas cataclásticas están conformadas exclusivamente por lizardita.

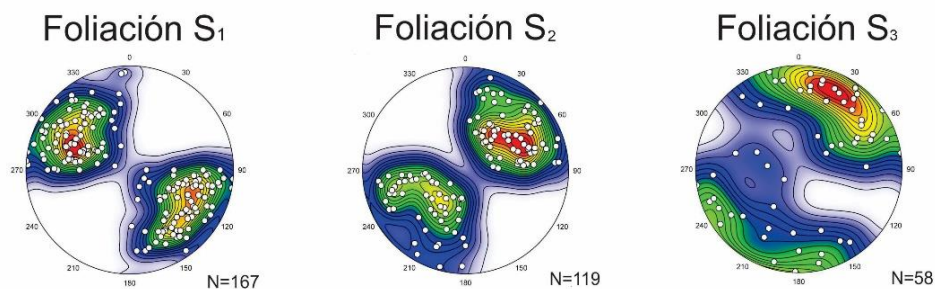


Fig 1. Folioaciones medidas en las serpentinitas de Tehuitzingo. Las foliaciones S₂ y S₃ corresponden a planos axiales de crenulación.

Composicionalmente, los tres tipos de serpentinitas muestran valores altos de MgO (41.66-45.31 % en peso), FeO (7.42-8.60 % en peso) y de bajos a intermedios en CaO (0.04-5.33 % en peso), Al₂O₃ (0.52-2.54 % en peso) y SiO₂

(43.32-48.93 % en peso). Esto ha permitido identificar en el diagrama MgO-CaO-Al₂O₃ que el protolito es, probablemente, de tipo harzburgita/dunita; si bien, en el diagrama de Al₂O₃/SiO₂ vs MgO/SiO₂ las serpentinitas muestran una firma entre serpentinitas abisales (i.e., peridotitas ofiolíticas serpentinizadas) y de subducción. En cambio, los patrones de tierras raras (REE, por sus siglas en inglés) normalizados a condrita, muestran dos tendencias diferentes: i) patrones con una morfología ligeramente cóncava debido al enriquecimiento relativo de las tierras raras pesadas (HREEs, por sus siglas en inglés) y ligeras (LREEs, por sus siglas en inglés) respecto a las medias (MREEs, por sus siglas en inglés); ii) patrones con una ligera pendiente negativa, debido a un empobrecimiento en HREEs respecto a las LREEs. Ambos patrones son semejantes a las firmas de serpentinitas de cuña del manto y de subducción (Fig. 2; Deschamps et al., 2013).

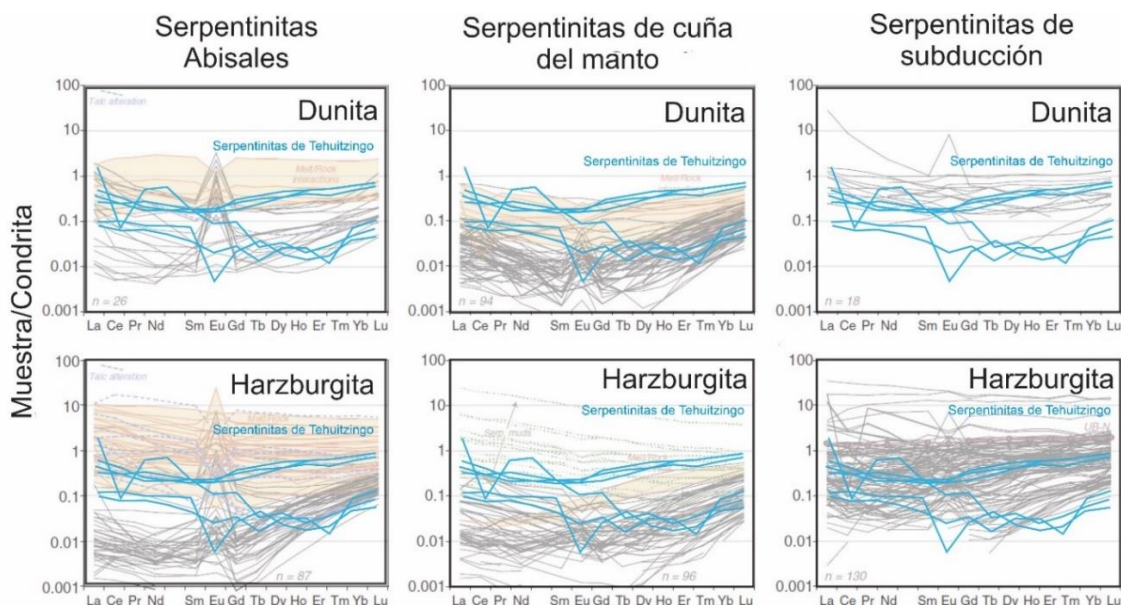


Fig 2. Diagramas de las tierras raras donde se muestra la composición de las serpentinitas de Tehuiztingo normalizadas a condrita (líneas azules; Sun y McDonough, 1989). Los campos y líneas negras y anaranjadas muestran la composición de las serpentinitas formadas en diferentes protolitos y contextos tectónicos (Deschamps et al., 2013).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que las serpentinitas de Tehuiztingo se formaron a partir de un protolito de composición harzburgítico/dunitico que experimentó, al menos, cinco eventos de deformación-serpentinización: i) evento D1 que formó las texturas pseudomórficas y no pseudomórficas constituidas por lizardita y crisotilo; ii) evento D2 que desarrolló la foliación S1 compuesta por la antigorita acicular; iii) evento D3 que formó la foliación S2 y plegó isoclinalmente la foliación S1; iv) evento D4 que formó la foliación S3, plegando a la foliación S1 y S2, además de generar una retrogresión parcial de la antigorita a lizardita y; v) evento D5 de carácter frágil/dúctil que formó la cataclasis de la serpentinita, alcanzando a recrystalizar lizardita.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por la beca de posgrado CONACYT, el proyecto CONACYT-Ciencia Básica A1-S-14574 y el proyecto PAPIIT-UNAM N107320.

REFERENCIAS

- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., Hattori, K. (2013): Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos*, **178**, 96-127.
- Ortega-Gutiérrez, F. (1978): Estratigrafía del Complejo Acatlán en la Mixteca Baja, Estado de Puebla y Oaxaca. *Revista del Instituto de Geología, UNAM*, **2(2)**, 112-131.
- Ortega-Gutiérrez, F., Elías-Herrera, M., Morán-Zenteno, D., J., Solari, L., Weber, B., Luna-González, L. (2018): The pre-Mesozoic metamorphic basement of Mexico, 1.5 billions years of crustal evolution. *Earth-Science Reviews*, **183**, 2-37.

Viejos métodos para tiempos nuevos: Una práctica sencilla de reconocimiento textural para un curso introductorio de Petrología Ígnea

Domingo Gimeno (1*)

(1) Departamento de Mineralogía. Petrología y Geología Aplicada, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

* corresponding author: d.gimeno.torrente@gmail.com, domingo.gimeno@ub.edu

Palabras Clave: textura, porcentaje, secuencia de cristalización. **Key Words:** Texture, percentual, crystallization succession

INTRODUCCIÓN

Todos aquellos que hemos impartido docencia de petrología a lo largo de los últimos decenios hemos podido constatar un gradual cambio en la actitud y predisposición de los alumnos respecto a los aspectos descriptivos básicos de nuestra disciplina. Esta variación se debe por una parte a la gradual aparición de nuevos textos excelentemente ilustrados con microfotografías, y más recientemente a la disponibilidad de instrumentos digitales con buenas prestaciones fotográficas. A finales de la década de los 70s podía parecer natural a los estudiantes emplear como modelo de trabajo textos como el clásico de Hatch et al. (1972), donde las texturas de las rocas ígneas aparecen minuciosamente dibujadas y, por lo tanto, la sugerencia de que ellos mismos se acostumbren a reconocer las texturas, en muestra de mano y aún mejor al microscopio dibujándolas era percibida como un proceso normal del aprendizaje de la petrografía y el reconocimiento de rocas. La irrupción de los famosos “Mackenzies”, atlas excelentemente ilustrados con una razonable variabilidad de microfotografías de rocas (MacKenzie et al., 1982) paradójicamente llevaron a un primer escalón en el desinterés por el dibujo petrográfico, que posteriormente con la irrupción de los teléfonos móviles con buenas cámaras ha llevado a la situación actual. Resumiendo, no importa cuán insistente sea el profesor respecto a que no se fotografíen rocas o láminas, sino que se aprenda el protocolo de su descriptiva que necesariamente debe conllevar una buena ejercitación en el dibujo de las texturas, siempre es ignorado.

Esta comunicación explica una estrategia para intentar reincorporar a los estudiantes a este ejercicio, mediante el empleo de una práctica de gabinete de dos horas, del bloque de 12 destinadas a la petrología de las rocas ígneas. La idea es que se trate de una práctica económica, con material accesible en cualquier ciudad de pequeño tamaño (con talleres de marmolista en sus alrededores), consumo de material fungible económico, que el proceso sea de autoaprendizaje, y que el resultado final permita además a los estudiantes realizar un contaje modal efectivo (de cara a su empleo posterior en el uso de la clasificación de Strekeisen).

MATERIAL E INTRODUCCIÓN CONCEPTUAL

Se emplean piezas de granitoides pulidos de calidad ornamental de los comúnmente empleados en la confección de encimeras. Los obtuvimos gratuitamente realizando un pequeño itinerario por marmolistas de los alrededores de Barcelona, pidiéndolos de entre los retales de descartes de cortado. Además, nos los recortaron gentilmente a la medida de las muestras normales de unos 20x20 cm. Se necesita un ejemplar por cada alumno participante en la práctica, y obtuvimos al final un variado stock de muestras adicionales que pueden ser objeto de trabajo personal independiente, fuera de horas de práctica presencial. El objetivo es que los alumnos aprendan a dibujar los límites entre los diferentes cristales (en primera instancia) e identificar los minerales correctamente, y se emplean rocas de calidad ornamental ya que el tamaño de grano es mucho mayor que el común de muchos litotipos con los que los alumnos trabajarán normalmente en el curso (tanto en gabinete como en campo). Es más fácil aprender en una observación simple sin lupa sobre una superficie plana y pulida que requiriendo el empleo de ésta en una muestra de superficie irregular y rugosa. Se trata de entrenar a los alumnos a hacer en muestras particularmente fáciles lo que una vez aprendido se les requerirá en muestras problema de calidad estándar. El resto de material requerido es papel de acetato (que puede adquirirse a módico precio en rollos, o cortado en tamaño DIN-A4), tijeras para cortar el papel, cinta adhesiva transparente para fijar el papel a la superficie de la roca, un cartabón para dibujar el marco de

la zona a estudiar y rotuladores permanentes de punta fina de 4 colores (negro, rojo, azul y verde) por valor de unos 50 euros (pero lógicamente admiten usos en muchas prácticas sucesivas).

Antes de empezar la práctica se explica a los alumnos, estableciendo una interrogación y un diálogo, si tienen idea de cómo funciona nuestro ojo, integrando o desintegrando los colores. Se les hace ver que es integrando, por varias vías (comentarios sobre los píxeles de una pantalla de ordenador, usando la lupa para observar las fotografías de un diario gratuito de los que se reparten en puntos como la salida del metro en el que acceden a la facultad, etc.). Una vez clarificado este concepto, se les hace ver que el ejercicio consiste en justamente lo contrario, desintegrar lo que parece en visión más lejana una superficie gris o rosada en diferentes elementos que corresponden a los diferentes minerales presentes en la roca. A continuación, se les explica también que nuestro ojo se guía por los contrastes de color, de modo que es útil comenzar la identificación de fases minerales máficas en una roca predominantemente félsica, y viceversa, fases félsicas en una roca predominantemente máfica. Finalmente, se les explica que sabemos empíricamente que un observador no entrenado para ello la mayor parte de las veces al realizar un conteo de superficies tiende a minusvalorar las partículas que aparecen en porcentajes mayores, y sobreestimar los que aparecen en porcentajes menores, y que para corregir este sesgo indeseado e ir adquiriendo una formación adecuada en este aspecto se emplean comparadores de partículas específicamente diseñados para este menester, como el que nos ofrece Philpotts (1989) (previamente suministrado en el Campus Virtual de los alumnos).

DESARROLLO DE LA PRÁCTICA

Se eligió para el desarrollo de la práctica un granito con megacrístales rosados de feldespato potásico, plagioclasa hipidiomórfica blanca (0,5-1,5 cm de dimensión máxima), con marcado zonado composicional, cuarzo y cristales milimétricos de biotita. Se propone que, una vez adherido el acetato a la laja pulida de roca, los alumnos tracen en color negro el recuadro externo que van a analizar, y que comiencen (por su reducida cantidad y tamaño cristalino) a pintar totalmente en color negro en el acetato los cristales de biotita. Al concluir este proceso se observa que muchos de estos cristales delimitan de manera más o menos continua los límites de los megacrístales de feldespato potásico, ya que durante su crecimiento y circulación en el magma topan con estos cristales mucho mayores, y quedan adheridos a su superficie, por tensión superficial. En algún caso también se ve en una superficie de crecimiento interna de los megacrístales de feldespato potásico la acumulación de cristales de biotita, por el mismo proceso, pero de tamaño ligeramente inferior en promedio, lo que puede interpretarse como debido a que corresponden a un estadio de crecimiento de la biotita anterior a los que delimitan los megacrístales de feldespato potásico. En este momento se procede al conteo aproximado del porcentaje de biotita en la superficie de la roca, usando a tal efecto el comparador de partículas de Philpotts (1989), y deslizando para una mejor visión (como haremos sucesivamente con cada mineral) una hoja blanca entre la laja de roca y el papel de acetato transparente.

El paso sucesivo consiste en el trazado con color rojo de los megacrístales de feldespato potásico, más grueso en el borde y más fino en el interior de los cristales, allá donde se pueda distinguir bandas de crecimiento o superficies de macla de Carlsbad. Igualmente, cálculo posterior del porcentaje de Feld-K. En un estadio sucesivo, marcado de los cristales hipidiomórficos de plagioclasa blanca con el rotulador azul, señalando en los cristales mayores que lo permitan las bandas de crecimiento, y en los menores simplemente pintándolos con color azul sólido en todo el cristal. De nuevo, conteo del porcentaje de plagioclasa. Finalmente, relleno en color sólido verde (y como entonces constatan los alumnos, en cristales alotriomorfos que ocupan principalmente el espacio intergranular entre los cristales de plagioclasa y Feld-K) del cuarzo que constituye el resto de la roca. Al final del ejercicio los alumnos han repasado las propiedades diagnósticas de estos cuatro minerales en muestra de mano, han reconocido y delimitado perfectamente todos los bordes de grano entre diferentes cristales, han hecho un correcto conteo de los minerales formadores de la roca, y deberían poder interpretar la secuencia de cristalización de la roca.

REFERENCIAS

- Hatch, F.H. Wells, A.K., Wells, M.K. (1972) *Petrology of the Igneous Rocks*. 13th ed, George Allen & Unwin, London, 551 p.
- MacKenzie W. S., Donaldson, C.H., Guilford, C. (1982) *Atlas of Igneous Rocks and Their Textures*, Longman Scientific & Technical, Harkow, U.K., 160 p.
- Philpotts, A.R. (1989) *Petrography of Igneous and Metamorphic Rocks*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA, 178 p.

Detailed characterization of vectors to ore in replacive volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits of the northern Iberian Pyrite Belt (Spain): the Aguas Teñidas case study

Guillem Gisbert (1*), Fernando Tornos (1), Emma Losantos (1), Sean McClenaghan (2), Juan Manuel Pons (3), Juan Carlos Videira (3), Maurice Brodbeck (2)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC-UCM, Madrid, 28040 (Spain)

(2) Raw Materials Characterization Laboratory. Trinity College Dublin, D02 (Ireland)

(3) MATSA, Almonaster la Real, 21342 (Spain)

* corresponding author: ggisbertp@ub.edu

Palabras Clave: sulfuros masivos volcanogénicos, vectores a la mineralización, química mineral, química de roca total, Faja Pirítica Ibérica. **Key Words:** volcanogenic massive sulphide deposits, vectors to ore, mineral chemistry, whole rock geochemistry, Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCTION

Volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits represent a major source of base (Cu, Pb, Zn), precious (Ag, Au), and other metals of economic importance. Due to progressive exhaustion of the shallowest and most easily accessible deposits, the search for new resources faces challenges such as exploration at increasing depths or in non-conventional settings. In this context vectors to ore play a vital role.

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is an outstanding VMS district located in the SW of the Iberian Peninsula. It is arguably the largest known accumulation of sulphides on the Earth's crust (>1.6 Bt) and represents one of the main zones of base metal production in Europe. However, the characterization of vectors to ore in the IPB is far from systematic or complete. In addition, previous works have mostly focused on the study of the larger shale-hosted exhalative deposits of the southern IPB or the giant Rio Tinto deposit; but less attention has been paid to the predominantly volcanic-rock-hosted replacive deposits of the northern IPB, which, although generally smaller in size compared to southern deposits, typically present higher base metal concentrations.

In this work we have performed a detailed study of the main vectors to ore to a representative volcanic-rock-hosted replacive VMS deposit located in the northern IPB, the Aguas Teñidas deposit. Investigated vectors include: (1) host sequence characterization and mineralized unit identification based on whole rock geochemistry discrimination diagrams; (2) study of the characteristics and behaviour of whole rock geochemical anomalies around the ore (e.g. alteration-related, geochemical halos of indicative elements such as Cu, Zn, Pb, Sb, Tl, and Ba around the deposit); (3) application of portable X-ray fluorescence analysis to the detection of the previous vectors; (4) mineralogical zoning; (5) mineral chemistry vectors in muscovite and chlorite using major (EMPA) and trace (LA-ICP-MS) elements. In addition, a conceptual model has been proposed which accounts for the observed mineralogical and mineral chemistry trends across the hydrothermal footprint of the deposit.

The data presented in this work are not only applicable to VMS exploration in the Iberian Pyrite Belt, but they will also contribute to improving our general understanding of vectors to ore in replacive-type VMS deposits.

MAIN RESULTS

Results summarized here have been published in Gisbert et al. (2021) and Gisbert et al. (2022), where they are presented and discussed in detail.

Mineral zoning

In the footwall, a concentric cone-shaped hydrothermal alteration zone bearing the stockwork passes laterally, from core to edge, from quartz (only local) to chlorite–quartz, sericite–chlorite–quartz, and sericite–quartz alteration zones. The hydrothermal alteration is also found in the hanging wall despite being tectonically allochthonous to the orebody: a proximal sericite alteration zone is followed by a more distal albite-rich one.

Mineral chemistry

White micas are dominated by muscovite in both regionally altered lithologies and within the hydrothermal system, with coexisting paragonite occurring in a halo beyond the first disseminated pyrite surrounding the stockwork and in the proximal hanging wall. Systematic variations have been observed in $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ and $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ across the alteration zone. Systematic variations in Ba, Cs, Li, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl and Zn have been observed in white micas consistent with a proximal-distal transition (vector).

Chlorite is predominantly clinocllore in composition, with chamosite restricted to the centre of the hydrothermal system. In regionally altered lithologies it is characterized by a constantly low Al and Al^{IV} at variable $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$; in rocks influenced by the hydrothermal system it presents higher Al^{IV} and total Al, and a progressive increase in Al, Al^{IV} and $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ towards its core. Trace element trends in chlorite have been less well characterized due to analytical limitations, although variations have been observed in As, Co, Li and Zn contents.

Whole rock geochemistry

Whole rock major elements show an increase in alteration indexes (e.g. AI, CCPI) towards the mineralization, a general SiO_2 enrichment, and FeO enrichment as well as K_2O and Na_2O depletion towards the centre of the hydrothermal system, with MgO showing a less systematic behaviour. K_2O and Na_2O leached from the centre of the system are transported and deposited in more external areas. Some element ratios present clear trends around the deposit, becoming useful pathfinders; these are: 1) $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, which is mainly controlled by white micas in proximal rocks; 2) $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$, controlled by both white micas and chlorite, as well as by the presence of other Fe-bearing phases such as Fe oxides and pyrite; and 3) $\text{Rb}/\text{K}_2\text{O}$. These vectors allow detection of the influence of the hydrothermal system, although they can be strongly influenced by lithological changes.

Copper, Pb, and Zn produce proximal anomalies around mineralized areas, while the more mobile Sb, Tl, and Ba generate wider halos. Whereas Sb and Tl halos form around all mineralized areas, Ba anomalies are restricted to areas around the massive sulfide body.

Our results show that proposed vectors, or adaptations designed to overcome p-XRF limitations, can be confidently used by analysing unprepared hand specimens with a p-XRF device, including the external rough curved surface of drill cores.

Conceptual model

A conceptual model has been proposed which accounts for the observed mineralogical and mineral chemistry trends across the hydrothermal footprint of the Aguas Teñidas VMS deposit. Major element signatures in white micas and chlorite are interpreted as having been controlled by the upwards and outwards flow of hot reducing Fe-rich hydrothermal fluids; these produced a coupled increase in temperature and fluid $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, and a decrease in $f\text{O}_2$, with increasing fluid/rock ratios towards the centre of the stockwork.

REFERENCES

- Gisbert, G., Tornos, F., Losantos, E., Pons, J.M., Videira, J.C. (2021): Vectors to ore in replacive volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits of the northern Iberian Pyrite Belt: mineral zoning, whole rock geochemistry, and application of portable X-ray fluorescence. *Solid Earth*, **12**, 1931-1966.
- Gisbert, G., Tornos, F., Losantos, E., McClenaghan, S., Pons, J.M., Videira, J.C., Brodbeck, M. (2022). Vectors to ore in replacive volcanogenic massive sulphide deposits of the northern Iberian Pyrite Belt: Major and trace element mineral chemistry. *Ore Geol. Rev.*, **147**, 104963.

Caracterización hidroquímica de los tramos no contaminados por drenaje ácido de mina en la Cuenca del río Odiel

Francisco Gómez-Fernández (1*), Maira Castellanos Vásquez (1), Carlos Ruiz Cánovas (1), José Miguel Nieto (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: francisco.gomez@dct.uhu.es

Palabras Clave: Hidrogeoquímica, Drenaje ácido de minas. **Keywords:** hydrogeochemistry, acid mine drainage.

INTRODUCCIÓN

El Río Odiel se encuentra en la provincia de Huelva (SO Península Ibérica) y tiene una longitud de aproximadamente 140 km y una cuenca con una superficie de 2300 km², que se divide en tres subcuencas: Meca, Oraque y Odiel. La zona por donde discurre el Río Odiel es conocida por ser una de las mayores provincias metalogenéticas de sulfuros del mundo, la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La explotación de estos sulfuros masivos ha causado un severo impacto ambiental en las cuencas de los Ríos Odiel y Tinto debido a la contaminación de los recursos hídricos por drenaje ácido de mina (AMD, por sus siglas en inglés). Pese a estar menos afectado por contaminación metálica que el Río Tinto, el Odiel transporta una mayor cantidad de contaminantes debido a su mayor caudal. Aunque se han realizado estudios sobre los tramos del Río Odiel afectados por la contaminación minera, los tramos no afectados han sido menos estudiados. El objetivo de este trabajo es la caracterización de estos tramos no afectados por la AMD en la cuenca del Río Odiel.

METODOLOGÍA

Para estudiar los cursos de agua no contaminados por AMD en la cuenca del Odiel, se recopilaron datos hidroquímicos históricos de los últimos 10 años de diferentes estaciones de muestreo a lo largo de la Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras, obtenidos a través del portal de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Se realizó un control de calidad de los datos para eliminar aquellos datos anómalos. Se expresaron los resultados a través de gráficas de box-plot, diferenciando los arroyos afectados por AMD de los que no están afectados. Se seleccionaron los puntos de muestreo no afectados por AMD para la caracterización de facies hidrogeoquímicas. Del total de puntos de muestreos en la base de datos se identificaron 10 puntos no afectados por AMD, 2 de ellos en la subcuenca del Oraque y 8 en la subcuenca del río Odiel. Se analizaron las precipitaciones de las zonas muestreadas y el pH del Río Odiel para el mismo periodo de tiempo que los puntos de muestreo. El objetivo de este trabajo es caracterizar los arroyos y observar si influyen los aportes de estos tramos en la calidad del agua del cauce principal del Río Odiel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se pueden observar las dos facies predominantes de aguas limpias en la cuenca del Odiel, facies sulfatadas cálcicas y bicarbonatadas cálcicas-magnésicas. Las facies bicarbonatadas se encuentran en la zona norte de la cuenca, mientras que las sulfatadas se sitúan más al sur. Las litologías por las cuales circulan estos cursos de agua son principalmente cuarcitas, grauvacas y un complejo vulcano-sedimentario (vulcanitas, pizarras y calizas). Los materiales ígneos y metamórficos como las

pizarras, cuarcitas y grauvacas proporcionan cantidades muy pequeñas de Cl^- y SiO_2 ; mientras que las calizas son rocas sedimentarias que aportan HCO_3^{2-} y Ca^{2+} a las aguas que circulan por ellas, en ocasiones también aportan cantidades variables de Mg^{2+} . En el complejo vulcano-sedimentario puede presentar cristales de pirita que aportan SO_4^{2-} a las aguas después de ciertas reacciones químicas.

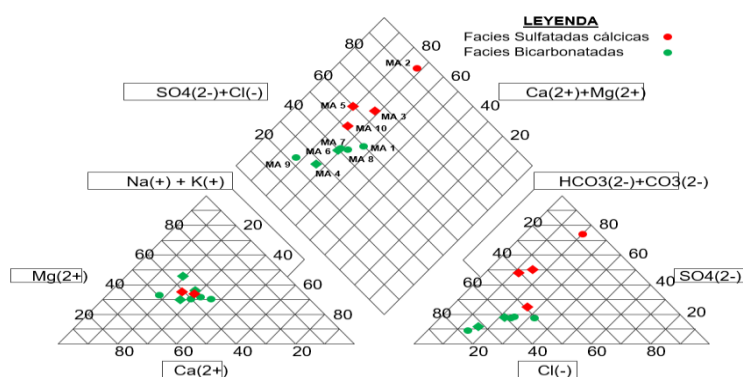


Fig 1: Diagrama de Piper. Representando los puntos de muestreo: aguas bicarbonatadas (verde) y sulfatadas (rojo). Modificado de Piper-Hill (1944)

Esta diferenciación de facies, condiciona los parámetros físico-químicos habiendo diferencias entre ellas. Las aguas bicarbonatadas tienen valores de pH alrededor de 8; mientras que las aguas sulfatadas poseen un pH cercano a 7. También existen diferencias de conductividad entre ambas facies, las sulfatadas tienen una mayor conductividad con valores entre $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ hasta $1600 \mu\text{S}/\text{cm}$; mientras que las bicarbonatadas poseen un rango de valores entre $100\text{-}400 \mu\text{S}/\text{cm}$. En cuanto a los metales pesados no existen diferencias significativas entre las facies, con unos valores de Cu mg/L entre $0,006\text{-}0,68$, Fe mg/L $0,02\text{-}0,61$ y As $\mu\text{g}/\text{L}$ $1,73\text{-}11,82$. Las precipitaciones medias son de $1,78\text{mm}$ en la cuenca del Río Odiel y con un pH medio del cauce principal de $3,35$. El contenido de SO_4^{2-} que presentan las facies sulfatadas se puede deber a un aumento de la presencia de cristales de sulfuros en el complejo vulcano-sedimentario por el que circulan sus cursos de agua, ya que en estos materiales es donde existen yacimientos de sulfuros. En cuanto a la precipitación, se observa que a mayor precipitación mayor es el caudal de los arroyos, y por tanto el aporte de agua es mayor, provocando un aumento de pH del cauce principal.

CONCLUSIONES

En este estudio se han identificado dos facies hidrogeoquímicas en los arroyos no contaminados por AMD de la cuenca del Odiel: bicarbonatadas cálcicas-magnésicas y sulfatadas cálcicas. Esto se debe a dos razones, un aporte diferente de HCO_3^{2-} y la presencia de sulfuros. Si aumenta las precipitaciones también lo hace el caudal de los arroyos aumentando el pH del cauce principal, mejorando la calidad del agua. La identificación de estas facies es importante para comprender la distribución y calidad del agua en la cuenca del Odiel, de esta manera planificar su uso y gestión de manera sostenible y eficaz.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto AIHODIEL (PYC20 RE 032 UHU) dentro de la convocatoria 2020 de proyectos colaborativos, cofinanciado por el programa FEDER en Andalucía (2014-2020).

REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Olías, M., Cerón, J.C., Nieto, J.M. (2005): Caracterización hidroquímica de los arroyos que vierten a la Ría de Huelva. *Geogaceta*, **37**, 107-110.
- Miguel Sarmiento, A. & Nieto, J. M. (2003): Estudio preliminar de la carga de contaminantes transportada por el río Odiel. *Geogaceta*, **34**, 207-210.

Efecto de la urea sobre la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio

Tamara González-Illanes (1,3), Miriam Herráez M. (1), Carlos Pimentel (2), Victoria Fernández (3), Carlos M. Pina (1*)

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

(2) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTerre, 38000, Grenoble (Francia)

(3) Departamento de Sistemas y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

Palabras Clave: Minerales carbonáticos, Urea, Cristalización. **Key Words:** Carbonate minerals, Urea, Crystallisation.

INTRODUCCIÓN

La dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) es, tras la calcita (CaCO_3), el segundo mineral carbonático más abundante en la corteza terrestre. La formación de este mineral en condiciones características del ciclo sedimentario ha sido un misterio conocido como el “problema de la dolomita”. Recientemente, se han aportado nuevas evidencias de que la formación de dolomita requiere de largos tiempos de maduración que no pueden simularse en el laboratorio (Pina et al., 2022 y referencias contenidas en este artículo), aunque aún quedan muchos interrogantes que deben ser resueltos. En el laboratorio, la formación de dolomita puede acelerarse: (i) a temperaturas superiores a 100 °C (Rodríguez-Blanco et al., 2015); (ii) promoviendo oscilaciones fisicoquímicas (Deelman, 1999) o (iii) añadiendo a las soluciones compuestos orgánicos, como los EPS (Diloreto et al., 2021) o la urea (Deelman, 1999). Estos dos últimos métodos son los que presentan un mayor interés para tratar de estudiar los mecanismos que pueden favorecer la formación de dolomita y otros carbonatos de calcio y magnesio en condiciones naturales, así como para proponer vías más rápidas y eficientes de formación de este mineral con aplicaciones de interés industrial (p. ej., captura de CO_2). En este trabajo presentamos resultados preliminares sobre el efecto de la urea en la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de cristalización de carbonatos de calcio y magnesio en presencia de urea se realizaron a temperatura ambiente mezclando 25 ml de las soluciones A y B. La solución A tenía una concentración de 0,05 M de Na_2CO_3 y diferentes concentraciones de urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$): 0 (control), 1, 2,5, 5 y 10 mM. La solución B tenía una concentración de 0,06 M de CaCl_2 y 0,1 M de MgCl_2 , aunque también se hicieron experimentos en los que esta solución contenía únicamente uno de los cationes (Ca^{2+} o Mg^{2+}). Los precipitados se extrajeron periódicamente (de 0 s a 1 mes), se filtraron utilizando una bomba de vacío (filtro 0,42 μm) y se secaron a 25 °C. Posteriormente, los precipitados fueron analizados mediante difracción de rayos X por método de polvo (PANalytical X'Pert MPD) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM 6400-40 kV).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al mezclar las soluciones A y B se observó, en todos los casos, la formación de un precipitado de manera instantánea. En los experimentos en los que la solución B solo contenía calcio, los precipitados obtenidos estaban compuestos en su totalidad por calcita, independientemente del tiempo transcurrido y de la concentración de urea presente en la solución A (de 0 a 10 mM). En el caso de los experimentos en los que la solución B solo contenía magnesio, los precipitados obtenidos estaban compuestos por carbonatos hidratados de magnesio (principalmente giorgiosita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), no observándose diferencias significativas entre los experimentos realizados en presencia de urea (1 a 10 mM) y sin ella. En los experimentos en los que la solución B contenía ambos cationes, calcio y magnesio, el precipitado obtenido instantáneamente en el experimento control (sin urea) estaba compuesto por una fase amorfa y calcita magnesiana poco cristalina (Fig. 1A, 1C). En los experimentos con urea, no se detectó la fase amorfa y la calcita magnesiana obtenida presentaba una cristalinidad mayor (Fig. 1B, 1D). En ambos experimentos (con y sin urea), con la maduración del precipitado la calcita magnesiana recristaliza (los picos de difracción son más

estrechos) y aparece aragonito. La calcita magnesiana sintetizada por este método ha sido identificada con la ficha PDF 86-2336, cuyo contenido en Mg es del 13%. Sin embargo, esta calcita magnesiana tiene un contenido mayor en magnesio, ya que sus picos están desplazados hacia espaciados mayores. Las calcitas magnesianas con contenidos superiores al 12% en Mg son muy inestables (Walter & Morse, 1984). Esto explicaría por qué durante el proceso de recristalización de la Mg-calcita cristaliza aragonito como fase secundaria (Walter & Morse, 1984), cuya formación está también favorecida por la alta concentración de magnesio en la disolución (Falini et al., 1994; Morse et al., 1997).

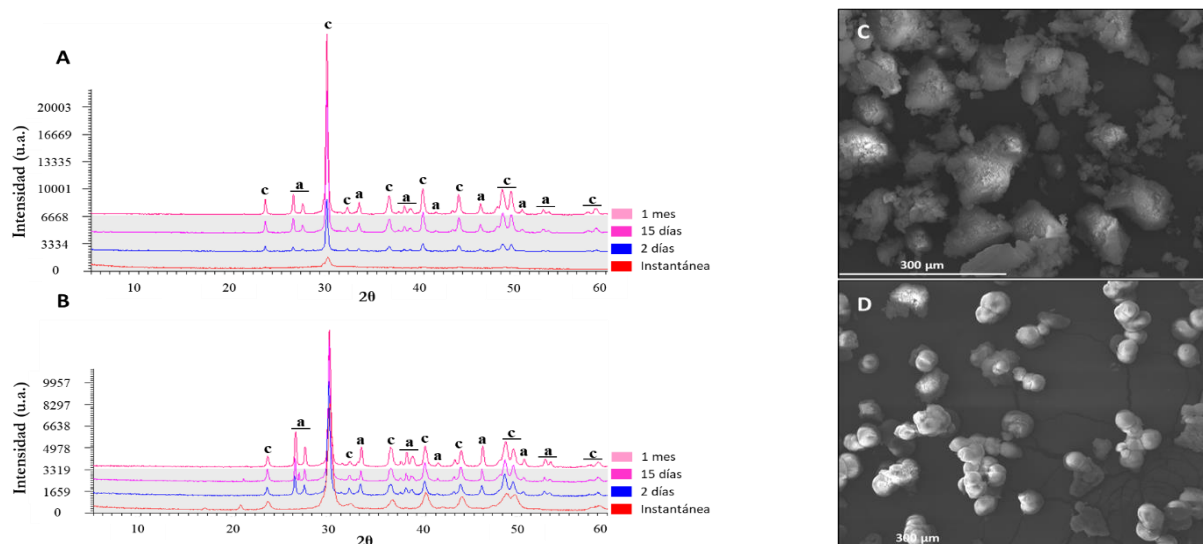


Fig 1. Evolución en el tiempo de los difractogramas de los precipitados obtenidos a partir de la mezcla de la solución A control con la solución B con Ca^{2+} y Mg^{2+} (A) y de la solución A con urea 10 mM con la solución B con Ca^{2+} y Mg^{2+} (B); a: aragonito; c: calcita magnesiana. Imágenes de SEM de los precipitados correspondientes a los difractogramas mostrados en (A) y (B) anteriores para $t = 0$ s: precipitados amorfos y cristales de calcita magnesiana (C); y esferulitos de calcita magnesiana (D).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indicaron que la presencia de urea no afecta a la composición mineralógica de los precipitados cuando se utilizaron soluciones monocatónicas: calcita (solución B con calcio) e hidratos de magnesio (solución B con magnesio). En los experimentos en los que la solución B contenía calcio y magnesio, la urea favorece la cristalización de calcita magnesiana en los precipitados instantáneos, inhibiendo la precipitación de una fase amorfa, siendo este el único efecto significativo de la urea en los precipitados. La maduración de esta calcita magnesiana favorece su recristalización y promueve la cristalización de aragonito. Futuros trabajos incluirán tiempos mayores de reacción, para estudiar la evolución de la calcita magnesiana, así como mayores concentraciones de urea y carbonato para tratar de cristalizar dolomita o calcitas magnesianas con un mayor contenido en magnesio.

REFERENCIAS

- Deelman J. C. (1999): Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **7**, 289–302.
- Diloreto Z. A., Garg S., Bontognali T. R. R., Dittrich M. (2021): Modern dolomite formation caused by seasonal cycling of oxygenic phototrophs and anoxygenic phototrophs in a hypersaline sabkha. *Sci. Rep.*, **11**, 4170.
- Falini G., Gazzano M., Ripamonti A. (1994): Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. *Journal of Crystal Growth*, **137**, 577–584.
- Morse J. W., Wang Q., Tsio M. Y. (1997): Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO_3 precipitates from seawater. *Geology*, **25**, 85–87.
- Pina C. M., Pimentel C., Crespo Á. (2022): The Dolomite Problem: A Matter of Time. *ACS Earth Space Chem.*, **6**, 1468–1471.
- Rodríguez-Blanco J. D., Shaw S., Benning L. G. (2015): A route for the direct crystallization of dolomite. *American Mineralogist*, **100**, 1172–1181.
- Walter L. M. & Morse J. W. (1984): Magnesian calcite stabilities: A reevaluation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1059–1069.

A preliminary study of magmatic and hydrothermal Ni-Cu-Fe-Co sulfides in basic rocks of the external zone of the Betic Cordillera

José María González-Jiménez (1*), Idael F. Blanco-Quintero (2), Lola Yesares (3), Rubén Piña (3), Amira Rosa Ferreira (1), Igor González-Pérez (4), Erwin Schettino (1,4), Claudio Marchesi (1,4), Lorena Ortega (3), Fernando Gervilla (1,4)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

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

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

* corresponding author: jm.gonzalez.j@csic.es

Palabras Clave: Sulfuros de Ni-Fe-Cu, magmatismo básico, metamorfismo. **Key Words:** Ni-Fe-Cu sulfides, basic magmatism, metamorphism.

INTRODUCTION

More than 2,000 outcrops of igneous mafic rocks with ages spanning from Triassic to Cretaceous are widespread in the internal and external zones of the Betic Cordillera. This magmatism originated by continental rifting associated to the break-up of the Pangea continent in the Late Permian-Triassic, and subsequent aperture of the Atlantic Ocean from the Jurassic to the Cretaceous (Morata et al., 1997). It comprises submarine basaltic flows plus small subvolcanic dolerite bodies, whose compositions changed from picritic-tholeiitic at the beginning of the Upper Triassic to transitional and alkaline sodic throughout the Jurassic, continuing intermittently until the Upper Cretaceous (Morata et al., 1997). These mafic rocks had significant economic value as industrial material for infrastructure construction and building decoration. More recently, they have been of great interest as resource for the critical raw material graphite from a world's unique sulfur-graphite mineralization near the locality of Huelma in the Jaén province (Luque del Villar et al., 2009). Other styles of mineralization associated to this mafic magmatism include skarn-related Fe-ores from the localities of Garciez in the Jaén province, and Baena in the Córdoba province (Fenoll & García-Rosell, 1975), and those from the Coto Minero de Cehegín in the Murcia province (García-Cervigón et al., 1976). The latter ores from Murcia were exploited until 1989 for Fe and are currently under evaluation by the company Solid Mines España to resume Fe mining. Despite these efforts, to date, there are no comprehensive studies regarding the metallogenic potential for economic metals such as Ni, Cu and Co, which are known to selective concentrate in these types of parental basaltic magmas. In particular, the mineralogy of these metals is still unknown.

RESULTS AND DISCUSSION

In this preliminary study, we have analyzed whole-rock samples from more than 25 intrusive basic bodies widespread from western (Cádiz) to central (Jaén) and eastern (Alicante and Murcia) portions of the external Betic Cordillera. The results reveal uneconomic concentrations of less than 200 ppm of Ni, Cu and Co, in most of the targeted bodies. Some of the studied bodies, however, contain disseminations (up to 10 % vol) of Fe-Ni-Cu sulfides with Co amounts of less than 1 wt.%. The Fe-Ni-Cu sulfides identified comprise pyrrhotite (Fe_{1-x}S), pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2), pentlandite $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ and chalcopyrite (CuFeS_2), and they form distinctively different assemblages.

One group of sulfides forms composite aggregates up to 5 mm across, typically exhibiting lobule- and bleb-like morphologies intimately intergrown with primary silicates of the gabbroic rock (pyroxene, plagioclase and olivine). Within these sulfide aggregates, larger pyrrhotite grains host both granular and flame-like pentlandite, which often is bounded by ribbons of chalcopyrite. These minerals and their textures are the typical products of solidification of droplets of Fe-Ni-Cu sulfide melts segregated by immiscibility from the primitive basaltic melt. At $\sim 1000^\circ\text{C}$, a

reasonable temperature for the complete solidification of the intruding gabbroic rocks in a thinned crust, a monosulfide solid solution (i.e., MSS; Fe_{1-x}S to Ni_{1-x}S) is expected to be the first solid that crystallized from the sulfide melt containing Fe, Ni, Cu and lesser amounts of Co. According to the condensed phase diagrams in the quaternary Fe-Ni-Cu-S system, at this temperature the MSS can coexist with a sulfide melt enriched in Cu and Ni (Craig and Kullerud, 1969; Ebel and Naldrett, 1996). Upon cooling, the metal excess in MSS is exsolved as pentlandite, first as ribbons at the margin of pyrrhotite (≤ 300 °C), and later as exsolution-like flames at ~ 100 °C (Kelly and Vaughan, 1983). In the Cu-Fe-S portion of the system, however, cooling of the high-temperature precursor intermediate solid solution (ISS) may result in the formation of chalcopyrite. The fact that we identified chalcopyrite forming ribbons around flame-like pentlandite suggests that sub-solidus re-equilibration of ISS into its low temperature product chalcopyrite very likely continued down to lower temperatures (≤ 100 °C; Craig and Kullerud, 1969; Ebel & Naldrett, 1996).

On the other hand, a second group of sulfides includes isolated grains of pyrite, marcasite and/or chalcopyrite (hosting inclusions of sphalerite and galena) with irregular morphologies and grain sizes < 1 mm. This type of sulfides is exclusively associated to infilling veins crosscutting partially altered silicates, being mutually intergrown with, or hosting secondary silicates (i.e., mainly epidote and to a lesser extent sericite and albite), Fe-Mg-rich carbonates and/or oxides (i.e., specular hematite). Here, the formation of sulfides is interpreted to be related with the circulation of hydrothermal fluids that leached Ca and Mg as well as metals (Fe, Ni, Cu and Co) from the basic rock while precipitating the sulfides. The origin of these hydrothermal sulfides is linked to the circulation of relatively hot fluids < 250 °C that promoted the transformation of magmatic plagioclase and pyroxene to epidote and amphibole, respectively, during the prehnite-pumpellyite/lower greenschist facies metamorphism of dolerite.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the PROYEXCEL_00705 "Metallogeny of Cobalt in the Betic Cordillera (Ref. P21-00705), funded by the Junta de Andalucía-Consejería de Economía y Conocimiento and "FEDER una manera de hacer Europa".

REFERENCIAS

- Craig, J.R. & Kullerud, G. (1969): Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Econ. Geol.*, **4**, 344–358.
- Ebel, D.S. & Naldrett, A.J. (1996): Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperature. *Econ. Geol.*, **91**, 607–621.
- García-Cervigón, A., Estévez Rubio, A., Fenoll Hach-Ali, P. (1976): Los yacimientos de magnetita del coto minero de Cehegín (Zona subbética, provincia de Murcia). *Cuadernos de Geología*, **7**, 123-140.
- Fenoll, P. & García-Rosell L (1975): Las mineralizaciones de Hierro tipo "Ocre Rojos" en la localidad de Garciez (Jaén), España. *Rend. Soc. Ial. Min. Petrol.*, **2**, 597-610.
- Luque del Villar, J., Barrenechea, J.F., Ortega-Menor, L., Rodas, M., Millward, D. (2009): Contrasting mineralizing processes in volcanic-hosted graphite deposits. In: Williams, P.J., et al. (Eds.), *Smart Science for Exploration and Mining*. James Cook University, Townsville, **2**, 988-990.
- Morata, D., Puga, E., Demant, A., Aguirre, L. (1997): Geochemistry and tectonic setting of the Ophites from the External Zones of the Betic Cordilleras (S. Spain). *Estudios Geológicos*, **53**, 107-120.

Estudio preliminar de las inclusiones orientadas en las magnetitas del skarn de La Víbora (Serranía de Ronda, Málaga)

Igor González-Pérez (1*), Jordi Llopis Borràs (1), Fernando Gervilla (1,2), José María González-Jiménez (2)

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

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

*Corresponding author: igorgonzpe@ugr.es

Palabras Clave: Skarn magnésico, Serranía de Ronda magnetita, FIB-TEM. **Key Words:** Magnesian skarn, Serranía de Ronda magnetite, FIB-TEM.

ISSN 2659-9864

INTRODUCCIÓN

En el contacto entre las rocas ultramáficas y los mármoles dolomíticos de la Serranía de Ronda se han documentado diversos depósitos de magnetita de tipo skarn (Westerhof, 1975; Gervilla et al., 2019). Los trabajos más recientes sugieren que el origen de dichas mineralizaciones está asociado a la circulación de fluidos calientes (~600°C) exsuelto de fundidos anatéticos generados durante el emplazamiento caliente de las rocas ultramáficas en la corteza continental (González-Pérez et al., 2022; 2023). En este tipo de depósitos, la composición de la magnetita precipitada por los fluidos hidrotermales, está influenciada por: 1) la composición del fluido mineralizador; 2) grado de interacción del fluido con la roca; 3) la naturaleza de los minerales de la asociación mineral; 4) las condiciones fisicoquímicas del fluido y la posibilidad de que se puedan formar inclusiones sólidas de tamaño nano a micrométrico en la magnetita (Carew 2004; Dupuis and Beaudoin 2011; Dare et al. 2014).

De entre los diferentes depósitos de Fe tipo skarn documentados en la Serranía de Ronda, quizás el menos estudiado sea el de la Víbora, localizado al norte del macizo ultramáfico de Ronda. En particular, no existen datos mineralógicos de la magnetita que forma la mineralización de este skarn magnésico.

Esta comunicación presenta los resultados preliminares del estudio mineralógico del depósito de La Víbora, enfatizando el estudio a micro y nano escala de un grupo de inclusiones exóticas presentes en magnetita. La finalidad del estudio es mejorar la comprensión de la naturaleza de dichas inclusiones con el objetivo constreñir la evolución del sistema durante el evento mineralizador. Para ello se han obtenido un grupo selecto de lamelas electrotransparentes de las magnetitas más representativas de la evolución de la mineralización, mediante la técnica de adelgazamiento iónico (FIB) para su posterior análisis con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

RESULTADOS

Una característica distintiva del depósito de La Víbora es que se puede observar, a escala de campo, el zonado típico de un skarn magnésico, con la presencia de un frente de reacción que reemplaza a los mármoles dolomíticos dando lugar a la asociación forsterita/diópsido + calcita + magnetita, quedando relictos del protolito original. A lo largo del frente de reacción, se pueden observar tres texturas diferentes de la mineralización distribuidas heterogéneamente a lo largo del mismo.

En la zona más interna del skarn, la mineralización presenta una textura semi-masiva, compuesta por bandas de magnetita con cristales alotriomorfos de entre 0.1-2 mm de tamaño. Estas bandas alternan y/o engloban cristales de forsterita reemplazados casi totalmente por serpentina. En la zona intermedia del skarn la mineralización presenta una textura masiva, con tamaños de grano homogéneos inferiores a 1 mm, que en ocasiones forman puntos triples con bordes curvados. En el límite del frente de reacción, la mineralización muestra una textura granular. Aquí la mineralización está compuesta por agregados masivos de magnetita de gran tamaño, superior a 2 mm, que presentan abundantes inclusiones dispuestas a favor de los planos de crecimiento (111) de la magnetita, así como inclusiones irregulares de mayor tamaño distribuidas heterogéneamente.

La composición química de la magnetita muestra, de forma general, un empobrecimiento en Mg hacia los bordes, independientemente de la textura de la mineralización, si bien este efecto es mucho más marcado en los granos de mayor tamaño. Este reemplazo es común en otros depósitos similares en los alrededores de la Serranía de Ronda. No obstante, la mineralogía de las inclusiones en las magnetitas difiere de las encontradas en otros depósitos similares situados los alrededores de la Serranía de Ronda (González-Pérez et al., 2022; 2023).

INCLUSIONES EN MAGNETITA

El estudio de las inclusiones mediante mapas composicionales de difracción de rayos-X (EDX) obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), ha permitido diferenciar dos tipos principales de inclusiones: (1) inclusiones dispuestas a favor de los planos de crecimiento de la magnetita, dominadas por fases silicatadas y fases ricas en Ca-Mg-Al, y (2) inclusiones irregulares de mayor tamaño compuestas por dolomita parcialmente reemplazada por calcita.

Los patrones de difracción (SAED) y de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de las fases minerales presentes en una de las lamelas, han permitido la identificación de espaciados de 2.90 Å y 4.65 Å, correspondientes con los planos (104) de la dolomita y (111) de la espinela, respectivamente. Las imágenes de HRTEM muestran que la espinela presenta la misma orientación que la magnetita, no así la dolomita. En la segunda lamela, los espaciados calculados reflejan la existencia de dos fases cristalinas diferentes. En contacto con la magnetita el espaciado de 4.75 Å se corresponde con el plano (006) de la clorita, la cual está orientada en la misma dirección que la magnetita. Si bien, las imágenes de HRTEM muestran que se trata de agregados de clorita ligeramente desorientados entre sí. Por otro lado, la zona central de la lamela está dominada por un material amorfo rico en Si y Mg.

DISCUSIÓN

La presencia de inclusiones de dolomita parcialmente reemplazada por calcita dentro de la magnetita, podría representar la etapa progradada del skarn, donde el protolito dolomítico es reemplazado por calcita acompañada bien de forsterita y/o diópsido, en función de la aSiO₂. Sin embargo, la presencia de agregados cristalinos de clorita y de fases amorfas ricas en Si y Mg no puede explicarse únicamente mediante un evento subsolidus asociado al descenso de la temperatura del sistema, si no que podrían interpretarse como restos del sistema mineralógico formador del skarn atrapado en los planos de crecimiento de la magnetita.

Nuestro estudio demuestra que la mineralogía y cristalografía de las inclusiones presentes en los minerales de mena pueden emplearse para constreñir la evolución del sistema durante el evento mineralizador. Por tanto, el estudio de las inclusiones sólidas en los minerales de mena sirve de apoyo a los estudios de composición de elementos traza y/o inclusiones fluidas a la hora de definir con detalle las condiciones físico-químicas de formación de los depósitos.

REFERENCIAS

- Carew MJ (2004). Controls on Cu-Au mineralization and Fe oxide metasomatism in the Eastern fold belt, NW Queensland, Australia (Doctoral dissertation, James Cook University).
- Dare SAS, Barnes S-J, Beaudoin G, Méric J, Emilie B, Potvin-Doucet C (2014) Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7):785–796.
- Dupuis C, Beaudoin G (2011) Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita* 46:319–335.
- Gervilla, F.; González-Jiménez, J.M.; Hidas, K.; Marchesi, C.; Piña, R. *Geology and Metallogeny of the Upper Mantle Rocks from the Serranía de Ronda*; Mineralogical Spanish Society: Ronda, Spain, 2019; p. 122.
- González-Pérez, I.; González-Jiménez, J.M.; Gervilla, F.; Fanlo, I.; Tornos, F.; Colás, V.; Arranz, E.; Hanchar, J.; Abad-Ortega, M.D.M.; Moreno-Abril, A.J.; et al. Genesis and evolution of the San Manuel iron skarn deposit (Betic Cordillera, SW Spain). *Ore Geol. Rev.* 2022, 141, 104657.
- González-Pérez, I., Fanlo, I., Ares, G., Gervilla, F., González-Jiménez, J. M., Acosta-Vigil, A., & Arranz, E. (2023). The Unconventional Peridotite-Related Mg-Fe-B Skarn of the El Robledal, SE Spain. *Minerals*, 13(3), 300.
- Westerhof, A.B. Genesis of magnetite ore near Marbella, Southern Spain: Formation by oxidation of silicates in polymetamorphic gedrite-bearing and other rocks. In *GUA Papers of Geology*; Stichting GUA: Amsterdam, the Netherlands, 1975; p. 216.

First time full-scale use of BaCO₃-DAS to remove sulphate from acid mine drainage

José Luis Guerrero (1*), Francisco Macías (1), Rafael León (1), Rafael Pérez-López (1), José Miguel Nieto (1)

(1) Department of Earth Sciences, Center on Natural Resources, Health and the Environment (RENSMA). University of Huelva, 21071, Huelva (Spain)

* corresponding author: joseluis.guerrero@uhu.es

Palabras Clave: Drenaje ácido de minas, sustrato alcalino disperso, Witherita, Eliminación de contaminantes. **Key Words:** Acid mine drainage, Dispersed alkaline substrate, Witherite, pollutants removal.

INTRODUCTION

Along the Iberian Pyrite Belt (IPB), southwest of the Iberian Peninsula, a hundred of old, abandoned mining districts act as continuous sources of acid mine drainage (AMD), for which suitable remediation measures seems to be unaffordable. One of these mining districts is Mina Concepción which produces AMD whose composition could be considered as representative (in terms of acidity and metal concentration) of the mine waters of the IPB. In this sense, an AMD passive treatment plant was constructed at Mina Concepción with a surface around 20000 m². This plant comprises a multi-step system for treating AMD based on Dispersed Alkaline Substrate (DAS) technology, which is one of the few passive treatments that have been successfully applied to treat high acidity and metal-rich AMD (Macías et al., 2012a, 2012b). The performance of this plant was previously evaluated by using a MgO-DAS reactive tank (Martínez et al., 2019). The main aim of this work was to evaluate the removal of sulphate and metals from mine water by using barium carbonate (BaCO₃) for the first time at full-scale.

MATERIALS AND METHODS

Treatment plant description

The full-scale treatment plant (Fig. 1) of Mina Concepción is fed by two different AMD inputs: a pit lake overflow (S1) and a partially restored waste dump (S2). The treatment plant, in order of steps, is composed of a natural Fe-oxidizing lagoon (NFOL; Macías et al., 2012b) of around 100 m², which enhances iron oxidation and the removal of Fe and As by co-precipitation/or adsorption processes. After this pretreatment, the water runs into the first two alkaline reactive tanks (which are divided into two vessels, RT1 and RT2, of 960 m³ and 720 m³, respectively) filled with limestone-DAS, which causes the removal of trivalent metals from the AMD. These tanks are serially connected with two settling ponds (D1 and D2, of 100 m² each) that enhance the sedimentation of precipitates.

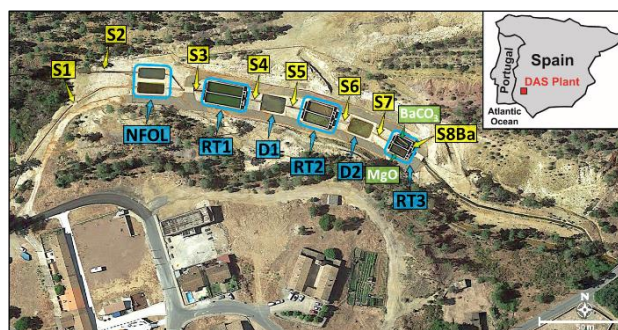


Fig 1. Aerial view of Mina Concepción DAS passive treatment plant showing the different parts (blue) and the sampling points (yellow). NFOL (Natural Fe-oxidizing lagoon), RTx (reactive tanks), and Dx (decantation ponds).

The outflows then reach the third DAS reactive tank (RT3, 400 m³), which is also divided into two vessels: one filled with MgO and the other one filled with whiterite (BaCO₃). At these tanks the pH increases above 7 and the concentration of divalent metals is reduced. Finally, the treated water is released into the fluvial system.

Water sampling and analyses

Water samples in the different components of the plant were collected during 12 sampling campaigns from the end of December 2019 to the end of May 2020 (see Fig. 1). Physico-chemical parameters (pH, temperature, electrical conductivity (EC) and oxidation reduction potential (ORP), were measured *in situ* using a Crison® MM40+ multiparameter previously calibrated. Water samples were filtered through 0.1 µm Millipore filters, acidified in the field to pH < 2 with suprapure HNO₃ and stored at 4 °C in 60 mL sterile polypropylene containers to prevent metal precipitates until analysis. Major, minor and trace elements were analysed by ICP-OES and ICP-MS.

RESULTS AND DISCUSSION

The S1 discharge is characterized by a low pH (mean pH = 3.1), SO₄ (mean = 2300 mg/L) and metal concentration (mean concentration of Fe = 1000 mg/L, Al = 130 mg/L or Co = 1370 µg/L) while S2 AMD shows a slightly higher pH (mean pH = 4.2) and content of SO₄ (mean = 590 mg/L) and metals (mean concentration of Fe = 70 mg/L and Co = 350 µg/L) except for Al (mean = 100 mg/L). The average flow for S1 and S2 during the samplings was 1.6 and 2.6 L/s, respectively, although these points dried out during the dry season.

The pH values and the concentration of some elements at different parts of the treatment are displayed as box plots in the Fig. 2. As can be observe the pH increases (Fig. 2A) from around 3 up to alkaline values (pH > 7). The concentration of metals such as Fe, Al and Co decreased drastically to values below the detection limit in most cases. In addition, the SO₄ concentration also decreased significantly to a mean value below 500 mg/L. Throughout the entire system, close to 100% removal for metals such as Al, Cu, Fe, Zn, Cd, Co, Ni, V and As, 85% for Pb, 79% for Mn and up to 76% for SO₄ were obtained.

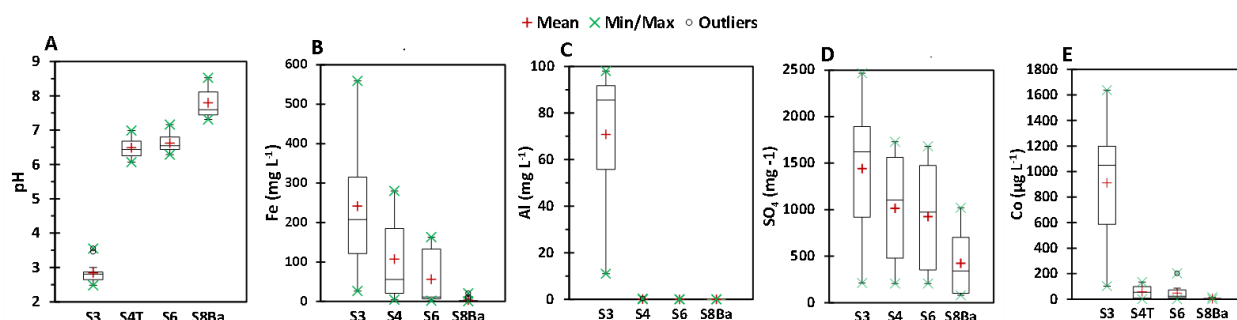


Fig 2. Box plots of the pH and some elements in the samples collected after the NFOL (S3), after the limestone-DAS tanks (S4 and S6) and after the BaCO₃-DAS tank (S8Ba). Central line: median; box limits: first and third quartiles; whiskers: minimum and maximum non-outliers.

CONCLUSIONS

A full-scale BaCO₃-DAS passive treatment plant for highly polluted AMD was running for the first time in Mina Concepción (SW Spain). As a result, an alkaline effluent is obtained with a low metal content. An almost total removal of most metals and a very high removal for Pb (≈ 85%) and Mn (≈ 80%) was observed. It also highlights the significant removal (≈ 75%) obtained for SO₄, decreasing the concentration from values above 2000 mg/L in the acidic inflow to values below 500 in the alkaline outflow.

REFERENCES

- Martínez, N. M., Basallote, M. D., Meyer, A., Cánovas, C. R., Macías, F., Schneider, P. (2019): Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine drainage: Towards more sustainable mining activity. *J. Clean. Prod.*, **211**, 1100–1111.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., Ayora, C. (2012a): Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *J. Environ. Manag.*, **104**, 93-100.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C. (2012b): From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Sci. Total Environ.*, **433**, 323-330.

Critical elements in Lower Cretaceous paleosols (SE Iberian Range, NE Iberia): concentration and distribution

Elisa Laita (1*), Blanca Bauluz (1), Alfonso Yuste (1), Alejandro Lorenzo (1)

(1) IUCA-Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza (España)

* corresponding author: laita@unizar.es

Keywords: Critical elements, laterites, paleosols, weathering.

INTRODUCTION

The intense chemical weathering processes that lead to the formation of aluminum-rich rocks (e.g., laterites) results in the economic enrichment of critical metals (Freyssient et al., 2005; Butt & Cluzel, 2013). This group includes the Rare Earth Elements (REE), Sc, V, Co, Ga, Sr, Nb, Hf, Ta, and W. These metals are crucial in the green energy, aerospace, medical, automotive, or electronic industries (Goodenough et al., 2017). Therefore, the study of the mineral phases hosting the critical elements in laterites is crucial. For this reason, this work focuses on the geochemical characterization of Lower Cretaceous lateritic profiles from NE Iberia with two aims: to evaluate the concentration of major and trace elements and its relationship with the weathering processes, and to determine which mineral phases control the distribution of the critical elements.

DESCRIPTION OF THE LATERITIC SAMPLES AND METHODS

The studied samples come from paleosols developed on sedimentary rocks of Lower Cretaceous (early Barremian). Four continental profiles located in the SE part of the Iberian Range (NE Iberia), that were previously investigated by Laita et al. (2020) have been analyzed. According to these authors, the paleosols can be classified as laterites and developed *in situ* through the chemical weathering of lacustrine mudstones and marlstones. The lower levels of the profiles are formed by red clays (RC) containing abundant ferruginous pisoids and macropisoids, whereas the middle and upper levels correspond to ochre and violet clays/marls (OVC) with few or no pisoids. Authigenic kaolinite, beidellite, goethite, hematite, anatase, rutile, ilmenite and diasporite and detrital quartz and illitic phases are detected in the matrix of the paleosols, whereas pisoids and macropisoids are mainly formed by authigenic kaolinite, hematite, goethite, and ilmenite and detrital quartz. An upward decrease in the authigenic kaolinite and pisoids content towards the top of the profiles, coinciding with an increase of detrital quartz and illitic phases, and the presence of authigenic beidellite, reflect a decrease in the chemical weathering intensity towards the top related to a change from warm and humid to cooler and drier conditions (Laita et al., 2020).

A total of 30 samples from different paleosol levels included in the four profiles have been selected for the geochemical study. Seventeen samples correspond to the RC, eight to OVC and five to macropisoids. Chemical analyses of major and trace elements of bulk samples were performed at Actlabs Laboratories (Canada). Major elements and some trace elements (V, Sr, Ba, Sc, Be) were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), and the rest of the trace elements were analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

MAJOR AND CRITICAL ELEMENTS DURING WEATHERING

The Si concentrations normalized to the Upper Continental Crust (UCC) showed an enrichment in the OVC and a depletion in the RC, indicating that there is an increase in the Si content to the top of the profiles. The RC are enriched in Al and present higher Fe and Ti content than the OVC, while the later has a higher K and Mg content. This is consistent with the higher kaolinite, hematite, and goethite content of the RD and the higher quartz, illitic phases and smectite content of the OVC reported by Laita et al. (2020). The macropisoids are enriched in Fe, Mn, Ti, and P reflecting the presence of certain phosphates and Mn-, Fe-, and Ti-rich minerals.

The critical elements concentration (from Sc to W, excluding REE) is higher in the lower levels of the profiles (RC: 302.14 ppm) and the macropisoids (360.77 ppm) than in the upper levels (OVC: 107.80 ppm) (Figure 1a). Normalized concentrations to the UCC indicate that both the laterites and the macropisoids are enriched in light rare earth elements (LREE) (RC: 301.81 ppm; OVC: 161.23 ppm; macropisoids: 223.01 ppm) and in heavy rare earth elements (HREE) (RC: 129.04 ppm; OVC: 60.51 ppm; macropisoids: 110.53 ppm) (Figure 1b). The (La/Sm) average values (RC: 4.85; OVC: 3.93; macropisoids: 3.76), and the (Gd/Yb) average values (RC: 1.53; OVC: 1.71; macropisoids: 2.40) show that the lower levels exhibit higher LREE fractionation than the upper levels and the macropisoids, whereas the pisoids exhibit higher HREE fractionation. This indicates that the HREE are less mobile than the LREE during weathering.

Average CIA values of the RC are higher (CIA=98) than those from the OVC (CIA=85). CIA values of the four profiles decrease to the top, which coincides with a decrease in the critical elements content, indicating that the concentration of critical elements in the studied laterites increases with weathering. The decrease in the CIA confirms the decrease in chemical weathering intensity previously detected.

All the critical elements present good positive correlation with Fe and Ti, indicating that Fe and Ti-bearing minerals can be acting as scavengers for these metals. For certain elements, the correlation is also acceptable for P in the macropisoids. On the other hand, the critical elements display a negative correlation with K, but they have a good positive correlation with Al. This is reflecting that, during the lateritization process, the critical elements are mainly associated to Fe and Ti oxides (hematite, goethite, anatase, rutile, and ilmenite), as well as to authigenic clay minerals (kaolinite).

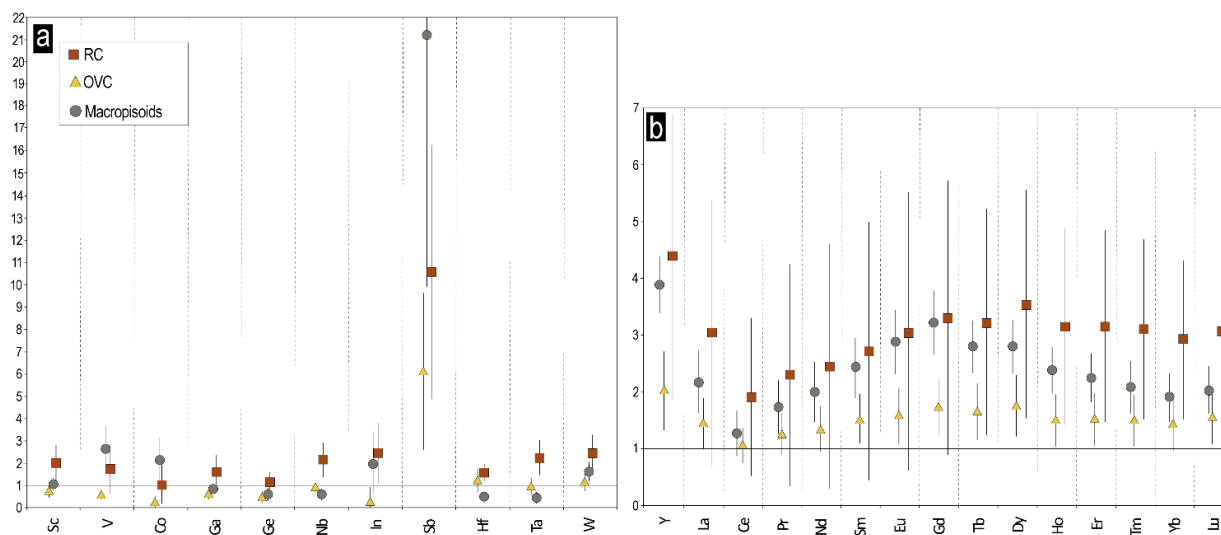


Fig 1. a) Average of critical elements (from Sc to W, excluding REE) normalized to the UCC, b) average of REE normalized to the UCC. RC=red clays; OVC=ochre and violet clays/marls.

REFERENCES

- Butt, C.R.M. & Cluzel, D. (2013): Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements*, **9**, 123–128. DOI: 10.2113/gselements.9.2.123.
- Freyssient, P.H., Butt, C.R.M., Morris, R.C., Piantone, P. (2005): Ore-forming processes related to lateritic weathering. in “Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume”, J.W. Hedenquist, J.F.H. Thompson, R.J. Goldfarb, J.P. Richards, eds. Society of Economic Geologists, 681–722.
- Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D. (2017): The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat. Resour. Res.*, **27**, 201–216. DOI: 10.1007/s11053-017-9336-5.
- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Bádenas, B., Canudo, J.I., Yuste, A. (2020): A change from warm/humid to cold/dry climate conditions recorded in lower Barremian clay-dominated continental successions from the SE Iberian Chain (NE Spain). *Sediment. Geol.*, **403**, 105673. DOI:10.1016/j.sedgeo.2020.105673.

Isótopos de Nd-Sr como trazadores del origen de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Rafael León (1*), Francisco Macías (1), Ricardo Millán-Becerro (1), Jonatan Romero-Matos (1), José Miguel Nieto (1)

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: rafael.leon@dct.uhu.es

Palabras Clave: Ensayo de lixiviación, Aguas de mina, Lantánidos. **Keywords:** Leaching test, Mine water, Lanthanides.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de tierras raras (REE) se ha convertido, durante los últimos años, en un objetivo prioritario a nivel mundial, debido a su necesidad en gran cantidad de aplicaciones y al riesgo de suministro crítico que presentan en un mercado fuertemente monopolizado. Una potencial fuente secundaria de REE, entre otros elementos de interés económico, pueden ser los drenajes ácidos de mina (AMD), unos lixiviados ácidos cargados en metal(oid)es generados por la exposición de sulfuros especialmente en áreas mineras donde la gestión de sus residuos ha sido pobre o nula. Las posibilidades de revalorización y la geoquímica de REE en el AMD ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, sin embargo, el origen del enriquecimiento de REE en estas aguas es aún incierto. Recientemente ha sido documentada la existencia de variedad de minerales ricos en REE y evidencias de su disolución preferencial en rocas pertenecientes a la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (León et al., 2023), una región fuertemente afectada por AMD, donde se genera hasta 1 m³/s de estos lixiviados en época seca, con cargas metálicas de hasta 80 t/año de REE (Ayora et al., 2016). Los sistemas isotópicos Rb/Sr y Sm/Nd han sido ampliamente empleados como trazadores geoquímicos en diversos procesos geológicos (Dickin, 2018), por lo que su aplicación podría ser de gran utilidad para complementar el conocimiento sobre la fuente de REE en los AMD de la FPI.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se han tomado muestras de rocas (n = 29) de las diferentes litologías de las zonas mineras de Poderosa y Perrunal, dentro de la FPI. Además, se seleccionaron muestras de AMD (n = 27) representativas de la variabilidad geoquímica de la FPI. Finalmente se desarrollaron experimentos que simulan la lixiviación ácida producida durante la interacción del AMD con las rocas. Estos ensayos consisten en la lixiviación secuencial por pasos realizada bajo agitación con reactivos ultrapuros en una relación líquido-sólido 40:1. En primer lugar se hizo reaccionar la roca con acetato de amonio 1N durante 4 h, simulando el primer contacto del agua ácida con las rocas encajantes, y tras eso se simuló la interacción AMD-roca a largo plazo mediante su lixiviación con ácido sulfúrico 0,05 M. Todas las muestras obtenidas, de roca pulverizada, ensayos de lixiviación y AMD, fueron sometidas a análisis isotópicos de Rb/Sr y Sm/Nd con un espectrómetro Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS en los laboratorios SGIker de la UPV/EHU. Las razones ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr y ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd se calcularon utilizando las concentraciones determinadas de Rb, Sr, Sm y Nd. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i se calculó a partir de las proporciones medidas y la constante de descomposición de ⁸⁷Rb (1,42 x 10⁻¹¹ años⁻¹), mientras que para el cálculo de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_i, se utilizó la constante de descomposición de ¹⁴⁷Sm (6,54 x 10⁻¹² años⁻¹), todo ello, considerando una edad promedio de 350 Ma para las rocas de la FPI. Finalmente, para el cálculo de εNd_i se utilizó la siguiente ecuación:

$$\epsilon Nd_i = \left(\frac{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_i \text{ MUESTRA}}{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_i \text{ CHUR}} \right) * 104;$$

donde ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd_i CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) se estimó en 0,51219.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A se puede observar cómo las rocas volcánicas de la FPI muestran una baja variación en los valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i (0,70-0,71), presentando su mayor variabilidad en el rango de valores isotópicos de Nd, desde valores de εNd_i

cercanos a +5 (principalmente en rocas máficas) hasta valores negativos cercanos a -4 (rocas félsicas e intermedias). Mientras, las pizarras de la FPI presentan su mayor variación en los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ (0,70-0,73), aunque también tienen una variación considerable en los valores de Nd (ϵNd_i entre -3 y -11). Las muestras de roca y de los ensayos de lixiviación de este estudio tienen una tendencia similar, con rocas volcánicas y sus lixiviados presentando valores predominantemente bajos en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$, y con valores altos de ϵNd_i . Sin embargo, a diferencia de la tendencia general, algunas de las muestras félsicas se desvían hacia valores ligeramente altos de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$. Por su parte, las pizarras y sus lixiviados también siguen la tendencia general, con valores bajos de ϵNd_i , y algo más altos que los valores de las rocas volcánicas en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$, aunque sin muestras hacia valores entre 0,72-0,73. En cuanto a las muestras de AMD, sus valores isotópicos parecen estar relacionados con los valores de rocas y lixiviados (tanto pizarras como rocas volcánicas). Por otro lado, si analizamos la evolución en el tiempo de los valores isotópicos de ϵNd (Fig. 1B), se puede observar cómo los valores de las rocas volcánicas félsicas e intermedias, así como sus lixiviados, se encuadran en el campo de evolución de la corteza avalónica (Murphy et al., 1996), mientras que las pizarras caen cerca del campo de evolución de corteza de 1,0-1,2 Ga (Samson et al., 2000). Los lixiviados y muestras de roca volcánica máfica, parece salir de la tendencia de corteza avalónica, acercándose al campo del manto empobrecido (DePaolo, 1981). Finalmente, los AMD son consistentes con las tendencias de evolución de estas dos cortezas, asemejándose a la tendencia que presentan las muestras de ensayos de lixiviación y rocas de la FPI (especialmente rocas volcánicas félsicas-intermedias y pizarras).

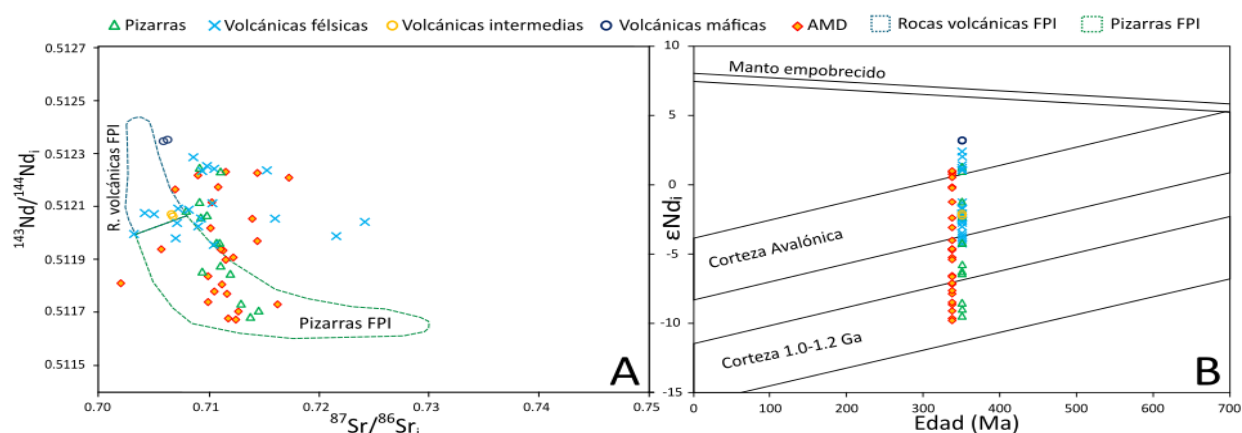


Fig 1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ frente a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$ y ϵNd_i (A), y diagrama de ϵNd_i frente a la edad de las rocas (B), en muestras de rocas, lixiviados y AMD.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ofrecen datos isotópicos de Rb/Sr y Sm/Nd de muestras de rocas de las minas Poderosa y Perrunal, así como muestras de ensayos de lixiviación ácida sobre las mismas y muestras de AMD de la FPI, con el objetivo de esclarecer la fuente o fuentes de REE a los AMD. Los AMD presentan rangos isotópicos coincidentes con la tendencia de las rocas de la FPI y sus lixiviados, con un grupo de AMD con afinidad a las pizarras y otro grupo similar a las rocas volcánicas (félsicas e intermedias), lo que parece sugerir una tendencia bimodal en el origen de las REE a los AMD, coincidiendo con las conclusiones de estudios previos.

REFERENCIAS

- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., ... Castillo-Michel, H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 8255-8262. DOI: 10.1021/acs.est.6b02084.
- DePaolo, D. J. (1981): Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, **291**, 193-196. DOI: 10.1038/291193a0.
- Dickin, A. P. (2018): Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press. Cambridge, 492 p.
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M. (2023). Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Ore Geol. Rev.*, **154**, 105336. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2023.105336.
- Murphy, J. B., Keppie, J. D., Cude, M. P., Dostal, J., Waldron, J. W. (1996): Geochemical and isotopic characteristics of Early Silurian clastic sequences in Antigonish Highlands, Nova Scotia, Canada: constraints on the accretion of Avalonia in the Appalachian-Caledonide Orogen. *Can. J. Earth. Sci.*, **33**, 379-388. DOI: 10.1139/e96-028
- Samson, S. D., Barr, S. M., y White, C. E. (2000): Nd isotopic characteristics of terranes within the Avalon Zone, southern New Brunswick. *Can. J. Earth. Sci.*, **37**, 1039-1052. DOI: 10.1139/e00-015.

Zircon and monazite texture and composition as fingerprints to establish their provenance in rare metal granite ore concentrates

Teresa Llorens González (1*), Teresa Sánchez García (2), Francisco Javier López Moro (1), Berta Ordóñez Casado (3), Susana M^a Timón-Sánchez (1), Alejandro Díez Montes (1)

(1) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 37001, Salamanca (España)

(2) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28003, Madrid (España)

(3) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28760, Tres Cantos (España)

* corresponding author: t.llorens@igme.es

Key Words: Monazite, Metamictic zircon, Greisen, Leucogranite, Acid fluids.

INTRODUCTION

The Penouta mine is currently the only active mine in Europe where Ta and Nb concentrates are obtained as a co-product of Sn concentrates. After several years reprocessing the old tailings dumps, the company Strategic Minerals Spain S.L. (SMS) obtained in 2022 the mining concession license of the primary deposit, consisting of an albitic leucogranite with Sn-Ta-Nb mineralization (Llorens González et al., 2017). The flowsheet of the processing plant mainly consists of classification, gravimetric concentration and high-intensity magnetic separation to obtain Sn and Ta-Nb concentrates (Nava et al., 2020). In addition to Sn and Ta-Nb oxides, other highly accessory heavy minerals are also concentrated, such as zircon and monazite, for which there is still little information. This contribution aims to show preliminary textural and compositional variations of these non-ore minerals, which can be useful to determine its granitic or mineralized metamorphic host provenance.

METHODS

The company SMS provided two samples of mineral concentrates from the leucogranite: (i) Sn concentrate and (ii) Ta-Nb concentrate, obtained in the Penouta processing plant. Both samples were studied under a stereoscopic microscope and zircon and monazite grains were handpicked, which were mounted in two different ways: 1/ on glass slides and fixed with conductive carbon tape, and 2/ into an epoxy probe that was polished with diamond spray. Carbon coating of both preparations was performed to favor observation under high vacuum conditions. Textural and compositional study was carried out by a JEOL 6010 PLUS/LA scanning electron microscope (SEM) in the Applied Microscopy Unit of the Laboratories of the Geological and Mining Institute of Spain (IGME-CSIC), in Tres Cantos, Madrid. Operational conditions were 20 KV of acceleration voltage, magnification between x75 and x2300, 10-11 mm working distance and 50-60 spot size. Images of secondary electrons and backscattered electrons, as well as EDS analyzes and maps have been carried out. Semiquantitative analyzes were performed on them.

RESULTS AND DISCUSSION

Monazite grains were almost exclusively found in the Ta-Nb concentrate. They are generally less than 200 µm in size, rounded, yellow in color, with abundant dark microinclusions. SEM images show monomineralic grains, but also in association with xenotime and zircon. The vast majority of monazite grains show La-, Ce-rich compositions, with moderate LREE/HREE ratio, between 2.8 and 6.25, and HREE content between 14 and 26%. Only a few grains are enriched in Sm and Gd, with low LREE/HREE ratios, below 1.5, and up to 55% HREE. These findings are in agreement with López Moro et al. (2017), who discriminate two types of monazite depending on the host rock: (i) the monazite of the granite, with higher HREE contents, and (ii) the monazite typical of the greisenized metamorphic host rock (Ollo de Sapo augen gneiss), which is enriched in LREE. The great abundance of the latter suggests a strong influence of this type of alteration in the pit zone of the granite that was processed. Two types of zircon have been identified from the morphological, textural and compositional point of view: (i) elongated bipyramidal or acicular grains, typically needles up to 250 µm in length, generally colorless or with somewhat dirty

appearance, with occasional dark inclusions and marked zoning under CL. They are mostly found in the Sn concentrate. Their chemical composition is marked by low HfO₂ contents, between 3 and 4.5 %, and ZrO₂/HfO₂ ratios between 11 and 21; and (2) elongated prismatic grains, less than 250 µm in length, pinkish in color, normally opaque, although occasionally some grains show slight internal zoning, especially in the rims, where they show some transparency and colorless zones. These are widely found in the Ta-Nb concentrate. SEM images of these zircon grains show a metamictic structure, dissolution textures and high porosity with cracks and common inclusions of other minerals, such as cassiterite and baddeleyite. Their composition is strongly enriched in HfO₂ (between 10.6 and 20.6%, average 17%) and U₃O₈ (average 4%), with a very low ZrO₂/HfO₂ ratio, between 2.2 and 3.7. Light gray areas with clean appearance show the highest HfO₂ content, in contrast to darker areas with slightly lower HfO₂ contents but significant CaO, ThO₂ and U₃O₈ impurities. López-Moro et al., (2017) already mentioned the presence of cloudy and porous zircon crystals disseminated throughout the granite, containing up to 16.6 wt. % HfO₂ in the upper levels, average U₃O₈ contents of 1.14 wt. % and ZrO₂/HfO₂ ratios ranging between 3 and 6. This Hf-rich composition of zircon is a common feature of extremely evolved granites (e.g., Huang et al., 2002; Van Lichtervelde et al., 2009), while those separated from the Sn concentrate show different textures and compositions, thus suggesting provenance from the greisenized metamorphic host. The metamictic appearance of the granite zircon in contrast to the greisen-derived zircon would probably be the result of: (i) the higher U content of the granite zircon grains; (ii) the more acidic conditions of the granite fluids, with Cl, Sn, and Be (López Moro et al., 2017) compared to the greisen fluids that would be diluted with metamorphic/meteoritic waters, which would then decrease the acidity and dissolution capacity of zircon; and (iii) a combination of both.

CONCLUSIONS

The presence of two different types of monazite and zircon in the Sn and Ta-Nb concentrates from the Penouta mine suggests the existence of an important influence of the greisenized metamorphic host-rock, the Ollo de Sapo augen gneiss, on the mineralogy of the material that feeds the processing plant. In addition, the metamictic Hf-rich zircon grains of the granite support the highly acidic nature of the granite fluids in the Penouta leucogranite.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was made possible by the projects: i) FRAME, which is part of the GeoERA project (<https://geoera.eu/>) co-funded through the European Union's H2020 research and innovative programme under grant agreement N° 731166, ii) MINCE, Strategic Raw Materials for the Energy and Digital Transition in Spain, financed by the National Bureau of Mines (MITERD). The JEOL 6010 PLUS/LA SEM has been partially financed by the European Regional Development Funds (FEDER), (Ref. IGME13-4E-1518). The authors acknowledge the kind collaboration of Strategic Minerals Spain S.L. for providing the studied samples.

REFERENCES

- Huang, X.L., Wang, R.C., Chen, X.M., Hu, H., Liu, C.S. (2002): Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi province, Southern China. *Can. Mineral.*, **40**, 1047–1068. DOI: 10.2113/gscanmin.40.4.
- Llorens González, T., García Polonio, F., López Moro, F. J., Fernández Fernández, A., Sanz Contreras, J. L., Moro Benito, M. C. (2017): Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system. *Ore Geol. Rev.*, **81**, 79-95. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.10.034.
- López-Moro, F.J., García Polonio, F., Llorens González, T., Sanz Contreras, J.L.; Fernández Fernández, A., Moro Benito, M.C. (2017): Ta and Sn concentration by muscovite fractionation and degassing in a lens-like granite body: The case study of the Penouta rare-metal albite granite (NW Spain). *Ore Geol. Rev.*, **82**, 10-30. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.11.027.
- Nava, J., Llorens González, T., Menéndez-Aguado, J (2021): Characterization, Classification, Dry High-Intensity Magnetic Separation (DHIMS), and Re-Grinding Techniques to Improve the Mineral Performance of a Sn-Ta-Nb Mineral Concentrate. *Environ. Sci. Proc.*, 2021, **6**, 10. DOI: 10.3390/iecms2021-09344.
- Van Lichtervelde, M., Melcher, F., Wirth, R. (2009): Magmatic vs. hydrothermal origins for zircon associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada. *Am. Mineral.*, **94**, 439–450. DOI: 10.2138/am.2009.2952.

Intensive variables in the Golpejas rare metal granite and their implications for ore mineralization

Francisco Javier López Moro (1*), Alejandro Díez Montes (1), Teresa Llorens González (1), Teresa Sánchez García (2), Susana M^a Timón-Sánchez (1)

(1) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 37001, Salamanca (España)

(2) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28003, Madrid (España)

* Corresponding author: fj.lopez@igme.es

Key Words: Low pressure, Fractional crystallization, Fluid exsolution.

INTRODUCTION

Rare-metal albite granites are a "rara avis" because they are rare in nature, contain critical minerals that are highly valued today, and are absent or very rare in other granites (e. g., columbite group minerals, cassiterite, beryl, topaz, aluminum phosphates, fluorite, lithium minerals), and their genesis is much less understood than that of other granites. One of the least well-known features is the conditions under which these unique magmas consolidate at their emplacement sites, and what role these conditions play in the formation of ore mineralization. This paper addresses these questions for one of the most important Spanish rare metal granites, the Golpejas granite.

METHODS

Thermometric estimates were constrained by the saturation of zircon (Watson & Harrison, 1983), monazite (Montel, 1993), and apatite (Pichavant et al. 1992), the ternary two-feldspar thermometer (Putirka, 2008; equation 27b), the plagioclase-muscovite of Green & Usdansky (1986), and the whole-rock $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratio thermometer according to Jung & Pfänder (2007). Pressure conditions were estimated using the phengite barometer (Massonne & Schreyer 1987), contact metamorphism associations, and muscovite stability reactions. The water content of the magma was estimated from the empirical model based on the equilibrium H_2O (vapor) = H_2O (melt) of Moore et al. (1998), for an XH_2O in vapor of 1. Samples showing kaolinization and phengitization were excluded.

RESULTS AND DISCUSSION

The apatite saturation formulation gave very inconsistent and partly unrealistic values, varying between 1010 °C and 560 °C, with an average of 705 °C. Monazite saturation yielded low values, ranging from 527 °C to 343 °C (average 429 °C), which are clearly subsolidus estimates. The absence of any mention of monazite in this granite probably explains these low temperatures. The saturation temperature of zircon gave values intermediate between those of apatite and monazite, with a maximum of 690 °C and a minimum of 631 °C and an average of 657 °C. Moreover, the results obtained with the ternary two-feldspar thermometer for a pressure of 350 MPa are always in non-equilibrium conditions due to the anorthitic component. Neglecting this component in the calculations leads to a maximum value of 405 °C and an average of 318 °C, to which should be added about 90 °C, since the Golpejas feldspar is ordered, while the solvus considered in these thermometers is based on disordered feldspars (see Lee et al., 1995), but still leading to subsolidus conditions (c.a. 500 °C). As for the plagioclase-muscovite pair, at a pressure of 350 MPa it always produces temperatures below 508 °C, with an average of 370 °C, i.e. clearly subsolidus values. With respect to the whole rock $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratio thermometer, its main handicap is the extremely low TiO_2 contents of these granites, which are mostly below the detection limits in a normal routine for the determination of major elements. The only available data above the detection limit gives a best-case maximum temperature of 520°C, confirming titanium mobility. The confining pressure conditions obtained with the primary white mica at the temperature obtained from zircon saturation were 380 ± 100 MPa. This value must be treated with suspicion since the composition of the white mica is essentially muscovite and not phengite. In addition, the aureole of the contact metamorphism of the Golpejas granite produced andalusite, indicating that the granite was emplaced under epizonal conditions. The presence of this aluminosilicate allows us to define the confining pressure of the granite. In fact, it is only necessary to consider the experimental reactions of andalusite formation, in this case from muscovite and quartz, and knowing the temperature of the reaction, the pressure at which it was formed is obtained. Using the

average saturation temperature of zircon in granite as the temperature of the muscovite reactions (657 °C), a maximum pressure of 350 MPa is obtained for a mica without fluorine, and a minimum pressure of 120 MPa for a fluorine-rich mica, averaging 235 MPa. The percentage of water calculated in the Golpejas granitic melt for a pressure of 350 MPa and 660 °C is 9.14%, while for the lowest estimate (120 MPa) the content drops dramatically to 5%, so the pressure strongly influences the solubility of water in the melt. Therefore, the zircon saturation thermometer seems to be the most suitable application to constrain the emplacement temperature of the Golpejas granite, while the other thermometers clearly produce subsolidus conditions. If the zircon saturation temperature represents the emplacement temperature (<690 °C), one would have to assume not only water saturation conditions of the melt, but also the presence of fluxing elements that lower the melting point (e.g., F, P, and B; see Manning, 1981). This is consistent with the high abundance of P and the presence of topaz in the Golpejas granite. These elements prolong magma crystallization, favoring the timing of fractional crystallization processes to a greater extent than in a more conventional granitic system, which may have promoted the increase of incompatible elements such as Rb, Sn, Nb, Ta, and Li in the melt, i.e., mineralization. Moreover, the pressure estimates of the Golpejas granite are significantly lower than those of the surrounding barren two mica-granites hosted in high metamorphic grade anticlines (460 MPa; López-Moro et al., 2007), but it was emplaced under similar conditions as other nearby post-orogenic granitoids with contact metamorphism and tungsten ore associated with skarn deposits (250-200 MPa, Timón et al., 2007). The low emplacement pressure of the Golpejas granite contributes to the exsolution of the fluid phase in an already water-rich melt, favoring the formation of greisen and subsolidus overprints.

CONCLUSIONS

The low temperature and pressure emplacement conditions, the high-water content, and the availability of fluxing elements are the main factors for the development of the mineralization process in the Golpejas granite.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is the result of the contract "Investigación sobre metales Críticos en Zonas Graníticas" of the first author within the project C17.i7.CSIC-MET 2021-00-000: Metales Estratégicos Críticos para la Transición Energética. This research has also benefited from the project Forecasting and Assessing Europe's Strategic Raw Materials Needs.

REFERENCES

- Green, N.L., & Usdansky, S.I. (1986): Toward a practical plagioclase-muscovite thermometer. *Am. Mineral.*, **71**, 1109-1117.
- Jung, S., & Pfänder, J.A. (2007): Source composition and melting temperatures of orogenic granitoids: constraints from CaO/Na₂O, Al₂O₃/TiO₂ and accessory mineral saturation thermometry. *Eur. J. Mineral.*, **19**, 859–870.
- Lee, M.R., Waldron, A., Parsons, I. (1995): Exsolution and alteration microtextures in alkali feldspar phenocrysts from the Shap granite. *Mineral. Mag.*, **59**, 63–78.
- López-Moro, F.J., López-Plaza, M., Romer, R.L. (2007): Generation and emplacement of shear-related highly mobile crustal melts: the syn-kinematic leucogranites from the Variscan Tormes Dome, Western Spain. *Int. J. Earth Sci.*, **101**, 1273-1298. DOI 10.1007/s00531-011-0728-1.
- Manning, D.A.C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 Kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **76**, 206–215.
- Massonne, H.J., & Schreyer, W. (1987): Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with k-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 212–224.
- Montel, J.M. (1993): A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.*, **110**, 127–146.
- Moore, G., Vennemann, T., Carmichael, I.S.E. (1998): An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *Am. Mineral.* **83**, 36–42.
- Pichavant, M., Montel, J.M., Richard, L.R. (1992): Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3855-3861.
- Putirka, K.D. (2008): Thermometers and barometers for volcanic systems. *Rev. Mineral. Geochem.*, **69**, 61-120.
- Timón, S.M., Moro, M.C., Cembranos, M.L., Fernández, A., Crespo, J.L. (2007): Contact metamorphism in the Los Santos W skarn (NW Spain). *Miner. Petrol.*, **90**, 109-140. DOI 10.1007/s00710-006-0166-0.
- Watson, E.B., & Harrison, T.M. (1983): Zircon saturation revisited: temperature and compositional effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 295–304.

Metales Críticos: a tool for processing geochemical and chemical mineralogical data and obtaining geothermobarometric constraints in granites and rare-metal granites

Francisco Javier López Moro (1*), Alejandro Díez Montes (1), Teresa Llorens González (1), Teresa Sánchez García (2), Susana M^a Timón-Sánchez (1)

(1) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 37001, Salamanca (España)

(2) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28003, Madrid (España)

* Corresponding author: fj.lopez@igme.es

Palabras Clave: Fórmula mineral, Geotermobarometría, Índices petrológicos. **Key Words:** Mineral formulation, Geothermobarometry, Petrological indexes.

INTRODUCTION

METALESCRITICOS is presented, a database that allows the processing of geochemical and mineralogical data normally used by petrologists and mineralogists in their daily work, especially those working on granites and rare metal granites. Its ease of use and the range of functions and calculations it performs, some of which are tedious and error-prone, make it an indispensable tool.

FUNCTIONS PERFORMED

Chemical-mineralogical data processing

The tool can determine the formula of any mineral by simply selecting the number of oxygens or cations to normalize. It also calculates the extreme terms of minerals, such as the orthoclase, albite, and anorthite components in feldspars, the hafnium component in zircon, and the Ta* and Mn* ratios in Nb-Ta oxides. It also calculates the Li₂O content from the F content (see Tinchendorf et al., 1997) and the Fe²⁺ and Fe³⁺ content in garnets from the charge balance. The application displays the results numerically and graphically. Some of the most commonly used diagrams for the classification of micas and Nb-Ta oxides are plotted.

Geochemical data processing

The processing of whole-rock geochemical data is essential for rock classification and to address the petrogenesis of mineralized or barren granitic rocks. The tool estimates a large number of commonly used geochemical parameters such as the solidification index, Larsen index, A/CNK index, A/NK index, MALI index, Fe*, and Debon and Le Fort A and B parameters (Fig. 1). It also normalizes the REE to the chondrite, performs the sum of REE, the Eu anomaly (Eu/Eu*), and calculates the tetrad effect Te1-3 of REE. In addition, treatment of the radioactive isotopes is carried out, determining the parameters of (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_t, (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)_t, the εNd_t and calculating the depleted mantle model age, and the CHUR model age. The application also generates plots of most of these parameters and allows to obtain constraints on the petrogenesis using Harker variation diagrams.

Geothermobarometric constraints

The emplacement temperature of granites and rare metal granites can be estimated from the saturation of zircon (Watson & Harrison, 1983), monazite (Montel, 1993) and apatite (Pichavant et al., 1992) and the whole-rock Al₂O₃/TiO₂ ratio thermometer (Jung & Pfänder, 2007) (Fig. 2). The code also compares the saturation temperatures of a sample, and if they are close, the application warns that the sample may not have a restitic, accumulate fraction, or alteration overprint and is a fairly pure melt. The application also estimates the magma emplacement pressure

from the phengite barometer (Massonne & Schreyer, 1987). Since this barometer is temperature sensitive, the application performs the calculations for 650 °C, but this equilibrium temperature can be changed by the user.

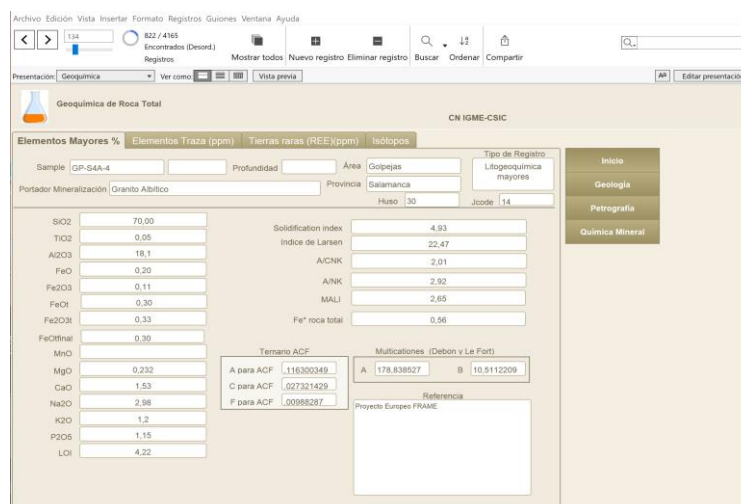


Fig. 1. Screenshot of geochemistry presentation.

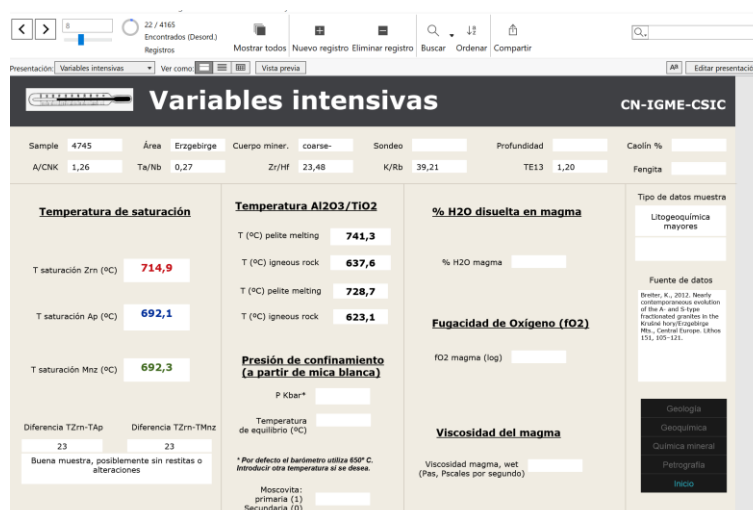


Fig. 2. Screenshot of the geothermobarometric constraints.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is the result of the contract "Investigación sobre metales Críticos en Zonas Graníticas" of the first author within the project C17.i7.CSIC-MET 2021-00-000: Metales Estratégicos Críticos para la Transición Energética.

REFERENCES

- Jung, S., & Pfänder, J.A. (2007): Source composition and melting temperatures of orogenic granitoids: constraints from CaO/Na₂O, Al₂O₃/TiO₂ and accessory mineral saturation thermometry. *Eur. J. Mineral.*, **19**, 859–870.
- Massonne, H.J., & Schreyer, W. (1987): Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with k-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 212–224.
- Montel, J.M. (1993): A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.*, **110**, 127–146.
- Pichavant, M., Montel, J.M., Richard L.R. (1992): Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3855–3861.
- Tischendorf, G., Gottesmann, B., Förster, H.J., & Trumbull, R.B. (1997): On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Min. Mag.*, **61**, 809–834.
- Watson, E.B., & Harrison, T.M. (1983): Zircon saturation revisited: temperature and compositional effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 295–304.

Nature, timing and implication of green-clay authigenesis in the Drake Passage: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of full-scale Antarctic glaciation

Adrián López-Quirós (1*), Javier Cuadros (2), Sidney R. Hemming (3), Fernando Nieto (4), Manuel Montes (5), Carlota Escutia (6), Fernando Bohoyo (5)

(1) Department of Stratigraphy and Paleontology. University of Granada, 18071, Granada (Spain)

(2) Natural History Museum, SW7 5BD, London (UK)

(3) Lamont-Doherty Earth Observatory. Columbia University, NY 10964, Palisades (USA)

(4) Department of Mineralogy and Petrology. University of Granada, 18071, Granada (Spain)

(5) Spanish Geological Survey (IGME-CSIC), 28760, Madrid (Spain)

(6) Andalusian Earth Sciences Institute. CSIC-UGR, 18100, Armilla (Spain)

* corresponding author: alquiros@ugr.es

Key Words: Late Eocene, Glaucony, Drake Passage, Antarctica

INTRODUCTION

The environmental changes leading up to the first continent-wide glaciation of Antarctica during the Eocene-Oligocene Transition (EOT) are still not fully understood. Declining atmospheric CO₂ concentrations and associated feedbacks have been invoked as underlying mechanisms, but the role of the coeval opening/deepening of Southern Ocean gateways (Drake Passage and Tasman Gateway), and subsequent changes in paleoceanography remain poorly understood. Evidence suggests both a temperate late Eocene and cooling before the EOT, both broadly coetaneous with a wide, supra-regional diagenetic event that resulted in green-clay (glaucony) formation in the marine realm around Antarctica (Houben et al., 2019; López-Quirós et al., 2019).

Glaucony formation and evolution are driven by the activity of bacteria thriving in the organic-rich environment, a bio-geochemical system now considered to play a key role in the control of global ocean chemistry. Investigation of the reaction mechanisms throughout the formation of glaucony provides reliable information about (i) macro-scale environmental conditions, such as ocean transgression-regression cycles and ocean circulation changes, and (ii) the micro-scale sedimentary environment, such as sediment permeability, ion mobility and organic matter content – all of which are registered in the fabric and crystal-chemical characteristics of glaucony (e.g., López-Quirós et al., 2019; 2020; 2023). In addition, K-Ar dating of glaucony has provided 40% of the absolute-age dates for the geological timescale of the past 250 Ma. Glaucony is thus an important tool to date depositional ages of sediments and to reconstruct paleoenvironmental conditions. In spite of all, the nature, depositional setting, paleoenvironmental implications and chronology of the late Eocene glaucony reported in diverse shallow-marine settings in the Southern Ocean are loosely constrained (López-Quirós et al., 2019).

In this contribution we describe, for the first time in the Drake Passage, a coetaneous late Eocene glauconitization event, utilizing textural, mineralogical and geochemical analyses. Based on this multi-proxy approach, we evaluate the paleogeographic implications and temporal variations of glaucony-bearing sediments deposited in the Drake Passage before major ice sheet advance during the EOT (Fig. 1).

MATERIALS AND METHODS

This contribution focuses on sediments containing high amounts of late Eocene glaucony grains recovered from DSDP 511 (eastern Falkland Plateau), ODP 696 (northern Weddell Sea) and Section-M4 (Submeseta Formation, Seymour Island) (Fig. 1). Glaucony grains were studied first under binocular microscope for morphological characterization. In addition, the micro-textures of the glaucony grains were examined under scanning- and transmission-electron microscope (SEM and TEM). The mineralogical composition was determined by X-ray

powder diffraction (XRD) from glaucony grain concentrates and oriented aggregates (<2 μm fraction). Quantitative elemental analyses of the main glaucony-forming elements were obtained by electron probe microanalysis (EPMA).

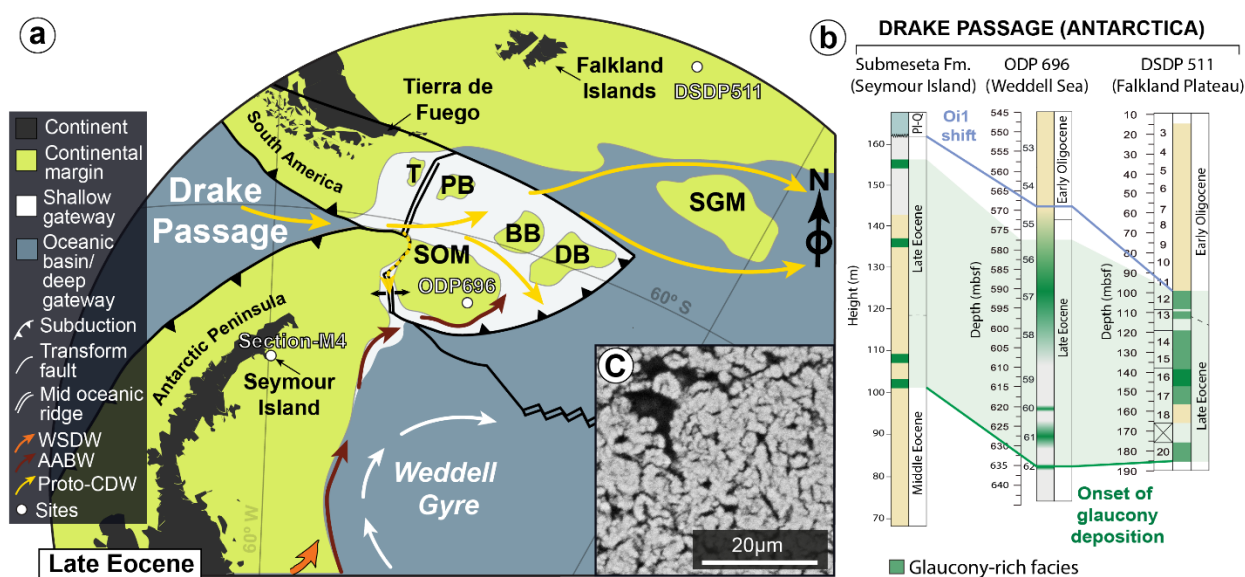


Fig 1. a) Paleolocation of recorded late Eocene glaucony-bearing sections (DSDP 511, ODP 696, and Section-M4) around the Drake Passage (Modified after López-Quirós et al. 2021). b) Simplified lithologic logs and correlation between glaucony-bearing sedimentary sections (after Houben et al., 2019). c) SEM photomicrograph (BSE) showing the spotty flaky texture in section of evolved glaucony (glaucony grain from Section-M4, Seymour Island).

RESULTS AND CONCLUSIONS

Green-clay authigenesis at the late Eocene DSDP 511, ODP 696 and Section-M4 (Seymour Island) occurred mainly by the replacement of faecal pellets. The K_2O -rich (>6.5 wt%), flaky/rosette-shaped clay nanostructures (Fig. 1c), and complex pellet shapes reflect an evolved (mature) stage and a long term (>100 ka) authigenic process. The mineralogy, chemistry, morphology, and textural properties demonstrate that glaucony grains have formed *in situ* (autochthonous) and consist mainly of smectite-poor interstratified $\sim 10\text{\AA}$ glauconite-smectite. Syn-sedimentary conditions that prevailed during late Eocene controlled the glaucony composition, as slightly reducing conditions cause Fe-enrichment whereas oxidizing conditions favour Fe-depletion. Glauconitization in the Drake Passage developed thus under sub-oxic, partially reducing conditions at the sediment-water interface. These environmental conditions were triggered in an open shelf environment, at >50 m water depth, where low sedimentation rates and recurrent winnowing action of bottom currents led to stratigraphic condensation. In this sense, results from this work provide important new insights into changing paleoceanographic conditions during a late Eocene supra-regional transgressive event, about 1 Ma before the EOT. We conclude that glauconitization was associated to continuous rising sea levels related to plate reorganization and deepening of the continental blocks as the Drake Passage opened, pre-dating the onset of full-scale Cenozoic Antarctic glaciation.

REFERENCES

- Houben, A.J.P., Bijl, P.K., Sluijs, A., Schouten, S., Brinkhuis, H. (2019): Late Eocene Southern Ocean cooling and invigoration of circulation preconditioned Antarctica for full-scale glaciation. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **20**, 2214–2234.
- López-Quirós, A., Escutia, C., Sánchez-Navas, A., Nieto, F., García-Casco, A., Martín-Algarra, A., Evangelinos, D., Salabarnada, A. (2019): Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciation. *Scientific Reports*, **9**, 13580.
- López-Quirós, A., Sánchez-Navas, A., Nieto, F., Escutia, C. (2020): New insights into the nature of glauconite. *American Mineralogist*, **105**, 674–686.
- López-Quirós, A., Escutia, C., Etourneau, J., Rodríguez-Tovar, F.J., Roignant, S., Lobo, F.J., Thompson, N., Bijl, P.K., Bohoyo, F., Salzmann, U. (2021): Eocene-Oligocene paleoenvironmental changes in the South Orkney Microcontinent (Antarctica) linked to the opening of Powell Basin. *Global and Planetary Change*, **204**, 103581.
- López-Quirós, A., Lobo, F.J., Mendes, I., Nieto, F. (2023): Holocene Glaucony from the Gadiana Shelf, Northern Gulf of Cadiz (SW Iberia): New Genetic Insights in a Sequence Stratigraphy Context. *Minerals*, **13**, 177.

Paragénesis mineral e hipótesis genética preliminar de los filones de sulfuros polimetálicos de las minas de La Pedraza (Bubierca, Zaragoza)

Alejandro Lorenzo García (1*), Alfonso Yuste (1), Isabel Fanlo (1)

(1) Área Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Ciencias de la Tierra - IUCA. Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza (España)

* corresponding author: 776890@unizar.es

Palabras Clave: sulfuros polimetálicos, hidrotermal, alteración supergénica, paragénesis. **Key Words:** polymetallic sulfides, hidrotermal, supergenic alteration, paragénesis.

INTRODUCCIÓN

En la Cordillera Ibérica existen vestigios de actividad minera para el aprovechamiento de metales base que, en la mayoría de los casos, se encuentran constituyendo yacimientos de filones polimetálicos de baja temperatura. Las minas de La Pedraza son un ejemplo de ello. Estas minas estuvieron en funcionamiento desde 1851 (Civaudán, 1851) hasta principios del siglo XX (Gutiérrez, 1979), pero no se tiene un registro preciso de cuándo se abandonaron definitivamente. Los afloramientos de filones mineralizados in situ son escasos, así como estudios detallados recientes sobre esta mineralización. Por esta razón, los objetivos de este trabajo son: caracterizar mineralógica, geoquímica y texturalmente el yacimiento objeto de estudio mediante la utilización de microscopía óptica de reflexión y de transmisión, y microscopía electrónica de barrido (FESEM), determinar la secuencia paragenética de la asociación mineralógica y proponer una hipótesis preliminar de formación del yacimiento, relacionándola con el contexto geológico regional.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Las minas de La Pedraza se localizan en el Macizo de Ateca, una serie de afloramientos paleozoicos de dirección NO-SE pertenecientes a la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. Más concretamente, los filones polimetálicos encajan en la Formación Deré, de edad Tremadociense (Ordovícico inferior). Según Gutiérrez (1979), esta formación se puede dividir en tres series (D1, D2 y D3) y se compone de más de 800 metros de pizarras, areniscas, pizarras areniscosas y cuarcitas. El término pizarra se utiliza en un sentido amplio en este caso, ya que realmente son filitas. Precisamente, los filones polimetálicos se encuentran encajados en las capas de filitas de la zona de transición entre las series D2 y D3.

RESULTADOS

El yacimiento de las minas de La Pedraza está formado por filones milimétricos a centimétricos dispuestos entre los planos de esquistosidad de las filitas en las que encajan y a favor de fracturas. En ocasiones se han observado fragmentos de las filitas encajantes en los filones. Se componen de cuarzo con dolomita minoritaria como minerales de ganga, acompañados de sulfuros primarios y minerales de alteración supergénica. Se han identificado dos generaciones diferentes de cuarzo. La primera (Qz1) es más abundante, presenta un mayor tamaño de grano, un aspecto sucio, extinción ondulante y bandas de deformación. Se encuentra en contacto directo con las filitas y puede mostrarse reemplazando a la dolomita. La segunda generación de cuarzo (Qz2) tiene un aspecto más limpio, no exhibe bandas de deformación, aunque puede llegar a observarse extinción ondulante en algunos cristales. Puede mostrarse como recrecimientos del Qz1 y se encuentra estrechamente relacionado con la mineralización, puesto que suele estar en contacto con los sulfuros primarios.

En cuanto a los sulfuros primarios, la pirita, muy minoritaria, es reemplazada por el resto de sulfuros y puede exhibirse tanto con textura framboidal como en agregados de cristales recrecidos. La calcopirita, la galena y la esfalerita son más abundantes, mostrándose como masas de cristales alotriomorfos. Las masas de esfalerita,

habitualmente con textura *chalcopyrite disease*, aparecen englobadas por masas de calcopirita y éstas a su vez por galena. Sin embargo, las tres fases también conforman intercrecimientos simultáneos entre sí.

Los minerales de alteración supergénica son abundantes y variados en este yacimiento: covellina, minerales del grupo calcosita-digenita, malaquita, azurita, brochantita, cerusita, goethita, y smithsonita. Se muestran principalmente en los bordes de alteración de las fases primarias o rellenando huecos y fracturas. Algunos de estos minerales secundarios, como la covellina, puede aparecer englobando fases previas como calcosita-digenita.

DISCUSIÓN DE LA PARAGÉNESIS E HIPÓTESIS GENÉTICA PRELIMINAR

Las relaciones texturales existentes entre las distintas fases permiten establecer su orden de precipitación. En la secuencia paragenética propuesta se establecen dos etapas de mineralización: hidrotermal y de enriquecimiento supergénico. La fase de mineralización hidrotermal comenzó con la precipitación de dolomita y, a continuación, cuarzo. El cuarzo, a su vez, precipitó en dos fases como indican las diferencias texturales y los recrecimientos de Qz2 sobre Qz1.

Posteriormente precipitaron los sulfuros, comenzando por la pirita, debido a que se encuentra englobada por el resto. Seguidamente, precipitaron esfalerita, calcopirita y galena en ese orden. La esfalerita suele aparecer englobada por calcopirita y galena, indicando que su precipitación comenzó con anterioridad. Por su parte, la galena también engloba a la calcopirita, por lo que su precipitación habría empezado posteriormente y se habría extendido más en el tiempo. Sin embargo, los habituales intercrecimientos simultáneos observados entre esfalerita, calcopirita y galena indican que hubo un periodo de tiempo en el que precipitaron coetáneamente.

En la fase de alteración supergénica, se produjo una disolución de las fases primarias seguida de una reprecipitación como minerales secundarios. Los primeros en precipitar fueron calcosita-digenita y covellina, seguidos por cerusita, smithsonita, brochantita, malaquita, azurita y goethita.

El origen de los metales serían las filitas en que encaja la mineralización, como indican las anomalías geoquímicas de Cu, Pb y Zn respecto al resto de rocas de la secuencia estratigráfica (Gutiérrez, 1979). Como consecuencia de procesos tectónicos, se produciría la liberación de fluidos y lixiviación de los componentes de la serie sedimentaria, incluyendo los metales provenientes de las filitas. Estos fluidos fueron focalizados por diferencias de gradiente a favor de fallas existentes, provocando, en primer lugar, la precipitación de cuarzo y cantidades menores de dolomita, en forma de filones estériles. Más adelante, se produjo la fracturación de estos filones como atestiguan los fragmentos de filitas incluidas dentro de los mismos y la deformación que presenta la primera generación de cuarzo (Qz1). Al final de esta etapa también precipitó el cuarzo de segunda generación (Qz2) junto a los sulfuros primarios. La precipitación de la mineralización se produjo a favor de las fracturas preexistentes y, principalmente, entre los planos de esquistosidad de las filitas. Precisamente el contacto con las filitas negras y la incorporación de sus fragmentos propició la precipitación de los sulfuros debido a que, además de ser la fuente de los metales, estas filitas también habrían generado unas condiciones reductoras por su contenido en materia orgánica.

CONCLUSIONES

- 1) Los minerales primarios precipitaron en el siguiente orden: dolomita, cuarzo, pirita, esfalerita, calcopirita y galena. Posteriormente, en la fase de alteración supergénica, los minerales del grupo calcosita-digenita y covellina precipitaron en primera instancia, seguidos por cerusita, smithsonita, brochantita, malaquita, azurita y goethita.
- 2) El cuarzo se puede dividir en dos generaciones (Qz1 y Qz2). Qz1 precipitó seguidamente a la dolomita y sufrió una intensa deformación, mientras que Qz2 precipitó posteriormente asociado a los sulfuros primarios.
- 3) Las filitas encajantes serían la fuente de Cu, Pb y Zn y propiciaron el ambiente reductor que favoreció la precipitación de sulfuros.

REFERENCIAS

- Civaudán, E. (1851): Variedades. *La Aurora Minera*, **27**, 2-3.
- Gutiérrez, A. (1979) Estudio Metalogénico en la rama occidental del zócalo de la Cordillera Ibérica (Prov. Soria-Zaragoza). Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 279 p.

Estudio mineralógico de la estructura tumular de la Llana de Hereña (Álava).

Adrián Lorenzo Hernández (1*), Iván Martín-Martín (2,3)

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

(2) Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, Facultad de Letras. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, 01006, Vitoria-Gasteiz (España)

(3) Servicio de Cartografía Temática y SIG (SGIKER). Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 01006, Vitoria-Gasteiz (España)

* corresponding author: adrianlorenzo@usal.es

Palabras Clave: Difracción de rayos X, Espectroscopía VNIR-SWIR, Túmulo de la Llana de Hereña. **Key Words:** X-Ray diffraction, VNIR-SWIR spectroscopy, Llana de Hereña tumulus.

INTRODUCCIÓN

El túmulo de la Llana de Hereña es una estructura circular de 90 metros de diámetro y 9,2 metros de altura en su vertical, situada en las inmediaciones de Caicedo Sopeña y Hereña (Ribera Alta), en la provincia de Álava. Geomorfológicamente se observa que está conformado por arcos de círculos concéntricos y una superficie plana en la parte más elevada con una forma troncocónica excéntrica y base inclinada de 7,5° hacia el Suroeste. En el año 2022 se realizó una campaña de geoarqueología que consistió en diversas prospecciones geofísicas (georradar, tomografía eléctrica y microgravimetría) y 2 sondeos arqueológicos para discutir el origen natural o antrópico de la estructura. De los sondeos arqueológicos se obtuvieron muestras de los materiales que forman parte de la estructura del túmulo. El objetivo de este trabajo es realizar un estudio mineralógico mediante difracción de rayos X y espectroscopía VNIR-SWIR de las muestras recogidas de los sondeos arqueológicos y determinar si la procedencia de estos materiales es de unas antiguas canteras, de posible origen prehistórico, ubicadas 850 metros al Norte del túmulo.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se estudian 6 muestras: 1 procedente de una de las canteras (CAN) y 5 de los sondeos arqueológicos TUM1A, TUM1B, TUM2B (materiales de la estructura del túmulo), TUM2A (tierra vegetal del bosque que cubre el túmulo) y TUM3 (suelo natural próximo a la entrada del túmulo). La preparación previa de las muestras consistió en un secado durante 48 horas en una estufa a 60°C para que perdieran la humedad y el pulverizado en un mortero de ágata. El estudio de difracción de rayos X se llevó a cabo en el servicio de difracción de rayos X de Nucleus de la Universidad de Salamanca. El difractómetro utilizado fue BRUKER D8 ADVANCE ECO con configuración theta-2theta. El estudio de espectroscopía VNIR-SWIR se llevó a cabo mediante el espectrorradiómetro ASD FieldSpect 4High del servicio de Preparación de Rocas de Nucleus de la Universidad de Salamanca. El rango de longitudes de onda de trabajo fue de 400 nm hasta 2500 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 están representados los difractogramas de las 6 muestras. Se puede observar como las muestras se dividen en 2 grupos. Un grupo constituido por las muestras TUM2A y TUM3 que están compuestas por minerales del grupo de las esmectitas y caolinitas como filosilicatos. Además tienen cuarzo y una pequeña cantidad de feldespato. El otro grupo estaría compuesto por las muestras CAN, TUM1A, TUM1B, TUM2B que se caracterizan por tener una menor cantidad de minerales del grupo de las esmectitas, la presencia de illita (ausente en el otro grupo) y caolinita como filosilicatos. La principal diferencia es la presencia de calcita y una menor cantidad de cuarzo.

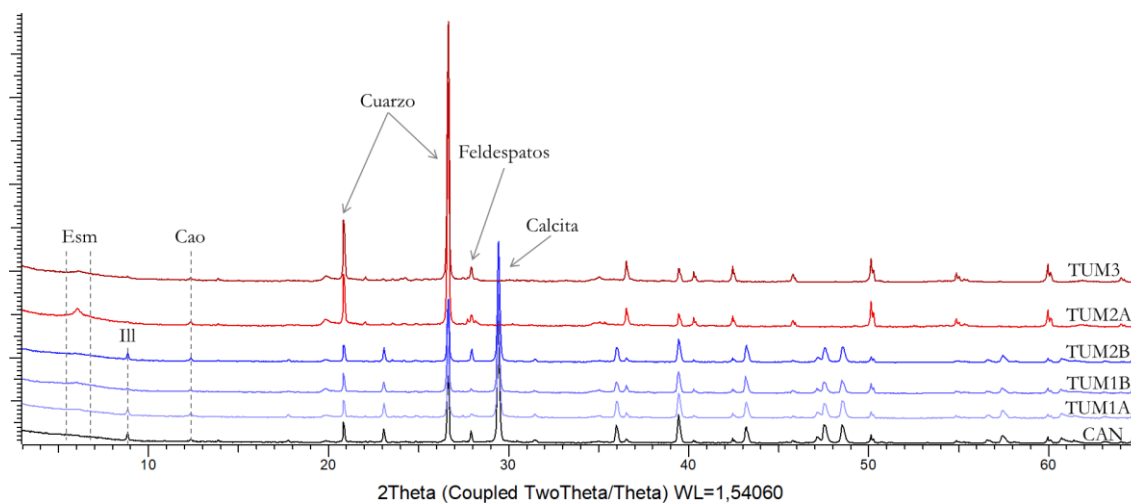


Fig 1. Difractogramas de roca total de las muestras.

Esta división también se puede observar en los espectros representados en la Fig 2. Todas las muestras presentan los rasgos de absorción característicos de los filosilicatos a 1410 nm, 1910 nm y 2206 nm (Bishop et al., 2008). La diferencia entre los dos grupos se ha resaltado en verde. En esta región del espectro las muestras CAN, TUM1A, TUM1B, TUM2B presentan un rasgo de absorción a ~2340 nm y una disminución en la reflectancia a partir de ~2400 nm, característicos del espectro de la calcita (Cloutis et al., 2010).

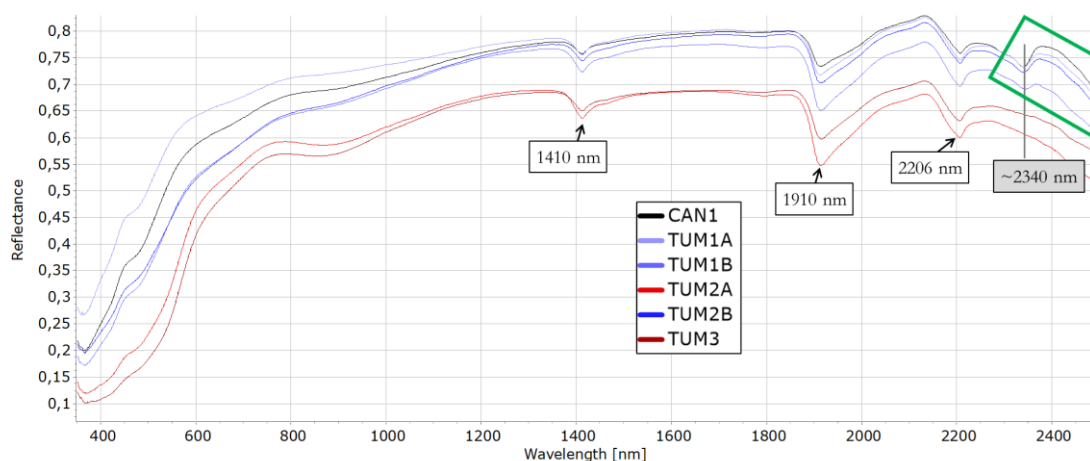


Fig 2. Espectros de las muestras.

CONCLUSIONES

La presencia de illita y calcita y la menor proporción de cuarzo y esmectitas de las muestras pertenecientes a la estructura del túmulo y la muestra de la cantera con respecto a las muestras TUM2A y TUM3, junto con el rasgo de absorción característico a los carbonatos y su posterior disminución de la reflectancia, nos permite concluir que los materiales con los que se construyó el túmulo provienen, muy probablemente, de la cantera situada a 850 metros del mismo.

REFERENCIAS

- 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 Min.*, **43(1)**, 35–54. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.1.03.
- Cloutis, E. A., Grasby, S. E., Last, W. M., Léveillé, R., Osinski, G. R., Sherriff, B. L. (2010): Spectral reflectance properties of carbonates from terrestrial analogue environments: Implications for Mars. *Planet Space Sci.*, **58(4)**, 522–537. DOI: 10.1016/j.pss.2009.09.002.

Caracterización de minerales del grupo de la helvina en San Finx (A Coruña, España)

Iván Losada García (1), Luis Miguel Rodríguez Terente (2*), Iñigo Borrajo (3), María Ángeles Fernández González (4)

(1) Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

(2) Museo de Geología, Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

(3) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC-UCM, 28049, Madrid (España)

(4) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

* corresponding author: rodriguezluis@uniovi.es

Palabras Clave: Helvina, Minas de San Finx. **Key Words:** Helvine, San Finx Mines.

INTRODUCCIÓN

El grupo de la helvina hace referencia a tres berilo-silicatos: helvina $\text{Be}_3\text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$, genthelvita $\text{Be}_3\text{Zn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$ y danalita $\text{Be}_3\text{Fe}^{2+}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$, que forman una solución sólida completa entre ellos. Los minerales de este grupo de minerales se encuentran en granitos alcalinos y peralcalinos, así como en greisens y skarns. Durante el estudio de uno de los filones greisenizados de la mina de San Finx (Lousame, A Coruña), se ha descubierto por primera vez la presencia de especies minerales de este grupo, constituyendo la segunda cita en España. No es el primer mineral de berilio que se caracteriza en esta localidad, en donde se han descrito berilo y bertrandita como fases de la paragénesis (Rodríguez Terente et al., 2014). En el presente trabajo se exponen los resultados preliminares de su caracterización y constituye un primer paso para estudios más profundos sobre los minerales de berilio presentes en el yacimiento. El yacimiento filoniano de Sn-W de San Finx está situado a 40 km de Santiago de Compostela (noroeste de España), encontrándose encajado en rocas del Dominio Esquistoso de la zona de Galicia Tras-os-Montes y en granitos sincinemáticos. Los filones son mayormente de cuarzo, aunque existen también filones de feldespato y cuarzo-moscovita. Los principales minerales de la paragénesis son casiterita, wolframita, pirita, calcopirita, esfalerita, molibdenita, arsenopirita, estannita, apatito, fluorita y moscovita (Rodríguez Terente et al., 2014). La edad del yacimiento se ha determinado mediante análisis de U-Pb en apatito ($281,7 \pm 6,3$ Ma) y ^{40}Ar - ^{39}Ar en moscovita ($287,75 \pm 1,03$ Ma) (Losada et al., 2022).

METODOLOGÍA

Tras un minucioso examen con lupa binocular, se han seleccionado las mejores muestras para la realización de dos láminas delgadas para su estudio con microscopía de polarización y microsonda electrónica; también han sido aislados algunos fragmentos limpios para la realización de un estudio de rayos X. El análisis de la composición de elementos mayores y menores de estos minerales se llevó a cabo usando la microsonda electrónica (EPMA) JEOL® "Superprobe JXA 8900 M" del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid, España. Los análisis se realizaron con un diámetro de punto de entre 2 y 5 μm , una corriente del haz de electrones de 20 nA y una tensión de aceleración de 15 kV. Para los análisis de DRX se ha contado con un difractómetro Philips X' Pert, de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, equipado con un tubo de ánodo de Cu, rendija programable de divergencia y atenuador de haz directo. En el análisis se tomaron las reflexiones en un rango de 2 entre 5° y 60° a una velocidad de 0,2° por segundo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estudio microscópico (Fig. 1 A y B), los cristales descubiertos, con tamaños que oscilan entre 200 μm y 2 mm, son casi siempre idiomorfos, marcadamente tetraédricos $\{111\}$, y de color amarillo limón con una tendencia verdosa. Se hallan embebidos en una matriz de albita, e íntimamente relacionados con esfalerita y algo de calcopirita, estando presentes también casiterita y apatito en las muestras estudiadas. Con luz polarizada, en muchos ejemplares se observa un zonado apreciable ópticamente, que responde a una variación composicional que se detallará en el

estudio con la microsonda. Con polarizadores cruzados se muestra isótropa, como corresponde a un cristal cúbico. En relación con la albita circundante, los contactos entre ambas fases hacen pensar en la cristalización simultánea.

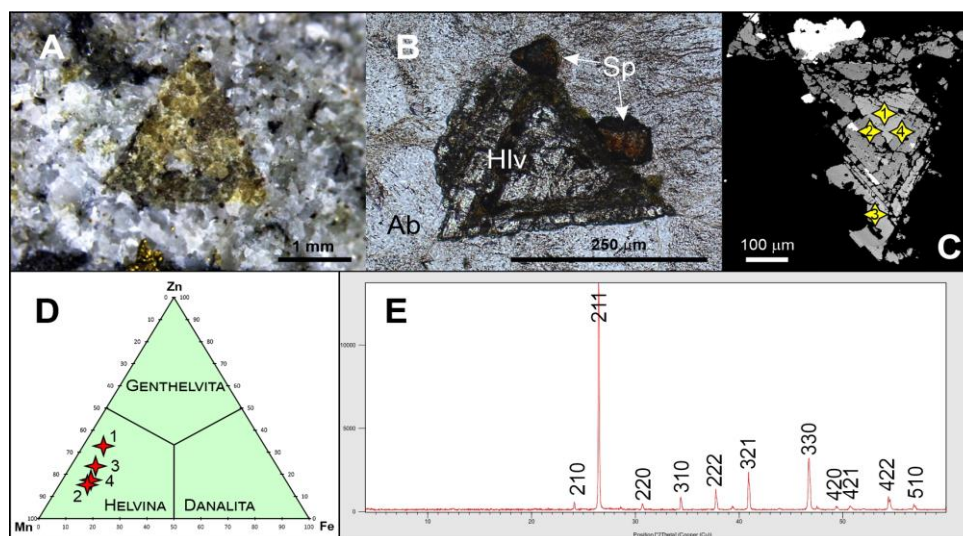


Fig 1. A: Helvina de visu. B: Imagen lámina delgada, luz polarizada. C: Imagen microsonda con situación de análisis realizados. D: Diagrama triangular con proyección de los análisis realizados para su clasificación. E: Difractograma de la helvina.

Por lo que respecta a la microsonda electrónica (Fig. 1C), la estequiometría de los análisis realizados se ajusta muy bien a la esperada para estas fases, matizando que el berilio de la fórmula estructural se ha calculado en base a $Si+Be=12$, (Antao, 2021). Como única impureza se han detectado trazas significativas de sodio (entre 1,5 y 3,4 de Na_2O en % wt). La presencia de este elemento podría explicarse por la formación de la helvina en condiciones de alto contenido en sodio del fluido hidrotermal, durante la precipitación de la albita entre la que se encuentra. La zonación observada ópticamente, se explica por una variación composicional del cinc y el manganeso (Langhof et al., 2000), ya que la proporción de hierro es prácticamente constante (FeO entre un 3,7 y 5,3 %). El manganeso es el elemento mayoritario sobre los otros dos (MnO entre 28,8 y 37,6%), correspondiendo los valores más altos a las zonas más oscuras de la Fig. 1C, mientras que la presencia de cinc se detecta en el núcleo y en el borde variando entre 18% y un 13% de ZnO respectivamente, (zonas grises claro en Fig. 1C) y descendiendo su valor en la zona intermedia hasta un 8,8 %, en donde coincide con los valores más altos analizados en manganeso. Representando los análisis en un diagrama triangular Mn-Zn-Fe (Fig. 1D), se puede considerar que los cristales hallados en este estudio caen en el campo de la helvina de la serie helvina-genthelvita. Finalmente, la muestra se ha identificado por difracción de rayos X por el método de polvo, confirmando a la helvina como especie predominante. Las reflexiones se ajustan muy bien al patrón correspondiente de la base de datos de JCPDS. En la figura 1E se indican los índices de Miller de acuerdo el registro 00-15-0253.

AGRADECIMIENTOS

Estas investigaciones se han realizado dentro el proyecto iTarg3T financiado por la EIT Raw Materials bajo el GA nº 18036. Los autores expresan su agradecimiento a Alfredo Fernández Larios del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, y a Laura Rocés y Marta Guervós de los SCT's de la Universidad de Oviedo.

REFERENCIAS

- Antao, S. M. (2021): Linear Structural Trends and Multi-Phase Intergrowths in Helvine-Group Minerals, $(Zn,Fe,Mn)_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$. *Minerals*, **11** (3), 325. DOI: 10.3390/min11030325
- Langhof, J., Holtstam, D., Gustafsson, L., (2000): Chiavennite and zoned genthelvite-helvite as late-stage minerals of the Proterozoic LCT pegmatites at Utö, Stockholm, Sweden, *GFF*, **122** (2), 207-212.
- Losada, I., Borrajo, I., Tornos, F., Hanchar, J. (2022): Geochronology of San Finx Sn-W vein type deposit, northwestern Spain. *Advances in Magmatic Mineral Systems, Magmatic and Hydrothermal Deposits Related to Felsic Rocks*. 16 th SGA biennial Meeting, **1**, 208-211.
- Rodríguez Terente, L.M., Fernández González, M.A., Losada García, I. (2014): Estudio cristalográfico de la bertrandita de las Minas de San Finx (A Coruña, España). *Macla*, **19**.

Mineralogía preliminar del depósito estratoligado de Cu Cabezo de la Mina, Cordilleras Béticas

Pedro Marín-Troya (1), Idael F. Blanco-Quintero (2), Lola Yesares (3*), Rubén Piña (3), José María González-Jiménez (1), Fernando Gervilla (1,4)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

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

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

* corresponding author: myesares@ucm.es

Palabras Clave: Sulfuros de Cu-Fe, magmatismo básico, Cu sedimentario. **Key Words:** Fe-Cu sulfides, basic magmatism, sedimentary Cu.

INTRODUCCION

Los depósitos estratoligados de Cu encajados en rocas sedimentarias (“Sediment-Hosted Stratiform Copper” - SSC) representan actualmente un 23% de la producción de Cu anual, siendo los depósitos más importantes de Cu de naturaleza no ígnea (Hitzman et al., 2005). Generalmente, este tipo de depósitos están constituidos por cuerpos estratiformes, diseminaciones y venas de sulfuros de Fe-Cu encajados en rocas sedimentarias siliciclásticas o carbonatadas, las cuales suelen ser (sub)concordantes con la estratificación de la roca encajante. En las Cordilleras Béticas, se han descrito mineralizaciones estratoligadas o en forma de lentejones, cuerpos estratiformes y filones de Cu, Pb, Zn y otros metales minoritarios como Hg, Au, Ba (Ruiz-Montes, 2000). Entre los yacimientos documentados, el depósito de Cobre del Cabezo de la Fuente o Cabezo de la Mina, localizado al sur oeste de la Sierra de Orihuela, ha sido el de mayor importancia histórica. No obstante, la génesis del depósito es aún discutida, siendo la mayoría de los trabajos existentes muy antiguos, y carentes de los conceptos que se aplican en la metalogía moderna. Brun (1910) propuso un origen de este depósito relacionado con la fijación del Cu en rocas sedimentarias; el origen del Cu estaría relacionado con fluidos segregados de magmas básicos solidificados en forma de doleritas que instruyen dichas rocas sedimentarias. Posteriormente, los trabajos realizados durante la cartografía metalogenética de España (Sierra et al., 1972) y la serie MAGNA 1:50000 del IGME (de Boer et al., 1972), se limitaron exclusivamente a la descripción del depósito y a su clasificación en términos de mineralizaciones de Cu (Au) estratoligadas encajadas en filitas Triásicas. Recientemente, Ruiz-Montes (2000) ha documentado que este depósito está constituido por una mineralización metálica en forma de “lentejones horizontales” y rellenos de fracturas con leyes de hasta un 3.42 % de Cu localizadas preferentemente en el tramo central de la secuencia de rocas metapelíticas. Según este autor la génesis del depósito de Cu es sinsedimentario o sindiagenético, aunque fue afectado por una alteración epitermal posterior. Las rocas básicas juegan, de algún modo, un papel relevante en la historia evolutiva del depósito, aún por clarificar.

RESULTADOS AND DISCUSIÓN

El depósito de Cobre del Cabezo de la Mina aflora en la parte Sur-Oeste de la sierra de Orihuela, perteneciente a las zonas internas de la Cordillera Bética, concretamente a la unidad Orihuela-Callosa del Alpujarride inferior (*i.e.*, Martín-Rojas et al., 2007). Esta unidad se caracteriza por tener una serie de rocas metadetriticas a muro (filitas y pizarras que intercalan niveles cuarcíticos y carbonatados) y calizas/dolomías a techo (Martín-Rojas et al., 2007). La base de la secuencia alberga cuerpos intrusivos de rocas básicas (doleritas) metamorfozadas en facies de esquistos verdes cercano al límite con los esquistos azules (con riebeckita, actinolita y winchita entre otros minerales característicos; Blanco-Quintero et al., 2023). Tal y como se ha mencionado anteriormente la mineralización está constituida por “lentejones horizontales” y filoncillos centimétricos (sub)-concordantes con la estratificación de las rocas metapelíticas. El análisis en exclusiva de los filoncillos realizado en este trabajo muestra una mineralogía dominada por calcopirita, bornita piritita, tennantita-tetraedrita, goethita, hematites, covellina, calcosina, digenita malaquita, azurita, cuprita, cinabrio y oro nativo.

Un grupo de filoncillos está compuesto por cuarzo con diseminaciones de pirita y hematites. En éstos, los cristales de cuarzo suelen disponerse perpendicularmente a las paredes de los filones, siendo en su mayoría subidimórficos con extinción ondulante y desarrollando textura en mosaico con el desarrollo de puntos triples. La pirita forma cristales subidiomórficos a idiomórficos, con hábito tabular a prismático, y se localizan generalmente próximos a los bordes de los filones.

Un segundo grupo de filoncillos (el más abundante), que corta a los anteriormente descritos, está compuesto, casi en exclusiva, de minerales de Cu-Fe, incluyendo bornita, calcocita, calcopirita, tennantita-tetraedrita, cuprita, goethita, malaquita y azurita. Los sulfuros de Cu-Fe-(Hg) (bornita y/o calcopirita y/o cinabrio) forman la parte central de los filoncillos, y muestran bordes reemplazamiento en islas y/o a partir de planos exfoliación de covellina \pm calcosina \pm digenita. Éstos suelen estar embebidos en una matriz de cuprita \pm goethita con texturas de tipo boxwork o azurita \pm malaquita con textura coloforme.

Los datos de roca total de las rocas básicas muestran contenidos de Cu (74-103 ppm) muy superiores a los que suelen mostrar este tipo de rocas en otras cuencas con depósitos estratoligados de Cu, tales como las de Rotliegendes, Kupferschiefer (30-40 ppm; Hitzman et al, 2005). La observación de diferentes tipos de filoncillos mineralizados en la base de la secuencia metapelítica cerca del contacto con las rocas básicas nos lleva a sugerir que estas pudieron ser la fuente de los metales, y quizás, también, de los fluidos hidrotermales que los precipitaron. Teniendo en cuenta que esta intrusión básica se produjo entre el Triásico terminal y el Jurásico medio (Puga & Torres-Roldán, 1989), ello pudo generar, a escala local, un sistema hidrotermal. Los fluidos, ya fuesen de origen ígneo o sedimentario (generados en la cuenca ya sea a partir de agua marina, fluidos intersticiales, deshidratación de evaporitas, etc.), movilizaron los metales que contenía la roca básica hasta precipitar en zonas con condiciones favorables. Posteriormente la movilización de fluidos oxidantes, típica de la acción supergénica, dió lugar a la alteración de los sulfuros de Cu-Fe hipogénicos (bornita y calcopirita, y eventualmente covellina, calcosina) a óxidos (cuprita y goethita) y carbonatos (azurita y malaquita) secundarios.

AGRADECIMIENTOS

Esta contribución científica es un producto del proyecto PROYEXCEL_00705 "Metallogeny of Cobalt in the Betic Cordillera (Ref.P21-00705), financiado por la Junta de Andalucía-Consejería de Economía y Conocimiento y "FEDER una manera de hacer Europa".

REFERENCIAS

- Blanco-Quintero I.F., Santamaría-Pérez E., Martín-Algarra A., González-Jiménez J.M., Sánchez-Navas A., Benavente D., Cañaveras J.C., García-Casco A. (2023): Elusive evidence for basic rocks of the Tethyan passive margin in the easternmost Alpujarride Complex, Western Mediterranean. Submitted to International Geology Review.
- de Boer A., Egeler C., Kampschuur W., Montenar C., Rondeel H., Simon O. J., van Winkoop A.A. (1974): Mapa geológico 1:50000 (MAGNA). Segunda serie. Hoja 913, Orihuela.
- Brun M. L. (1910): Estudio geológico de la zona cuprífera de Santomera en la provincia de Murcia. In Revista minera, metalúrgica y de ingeniería, 123–125.
- Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson J., Selley D. (2005): The Sediment-Hosted Stratiform Copper Ore System eds. J. W. Hedenquist, J. F. H. Thompson, R. J. Goldfarb, and J. P. Richards. One Hundredth Anniv. Vol., 0.
- Martin-Rojas I., Estévez A., Martín-Martín M., Delgado Salazar F., García-Tortosa F. (2007): New data from Orihuela and Callosa Mountains (Betic Internal Zone, Alicante, SE Spain). Implications for the "Almágride Complex" controversy. J. Iber. Geol., **33**, 311-318.
- Puga E. & Torres-Roldán R. L. (1989): Geochemistry and age relationships of metamorphosed mafic sills from Sierra de Enmedio and Sierra de Carrascoy (Eastern Betic Zone, Southeastern Spain). Estud. Geológicos. **45**, 325–336.
- Ruiz-Montes M. (2000): Mapa metalogenético de la Región de Murcia (Escala 1:200000). Primera ed., Madrid.
- Sierra J., Ortíz A., Burkhalter J., Borja F. (1972): Mapa metalogenético de España . Escala 1:200000. Hoja num 72 - Elche.

Síntesis de zeolitas a partir de ceniza volcánica de La Palma (Tajogaite 2021)

Iker Martínez del Pozo (1*), Sol López-Andrés (1), Luz García-Lorenzo (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding autor: ikerma01@ucm.es

Palabras Clave: Ceniza volcánica, La Palma, Zeolitas, Crecimiento cristalino. **Key Words:** Volcanic ash, La Palma, Zeolites, Crystal growth.

INTRODUCCIÓN

El evento eruptivo de 2021 (Tajogaite) en la isla de La Palma generó el depósito de más de 45 millones de m³ de ceniza volcánica, (Carracedo et al., 2022). Gran parte de este material se acumuló en zonas urbanas, material catalogado como un residuo municipal de limpieza variada por el Catálogo Europeo de Residuos y con destino a un vertedero. Su utilización para poner fin a la condición de residuo es una línea prioritaria para la UE (Directiva 2008/98/EC del Consejo y Parlamento Europeo) e incentiva la economía circular y diferentes Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de la ONU. Por ello, en este trabajo se han transformado las cenizas volcánicas en zeolitas a partir de una síntesis hidrotermal con fusión previa, material con valor añadido por sus propiedades fisicoquímicas como son la interconexión de poros, intercambio iónico, capacidad de adsorción, catálisis, etc., y por sus diferentes aplicaciones en el sector de la industria química, petrolífera, en la agricultura y medio ambiente (Belviso et al., 2021).

METODOLOGÍA

La síntesis de zeolitas se realizó en cinco etapas siguiendo el protocolo modificado de Chang & Shih (1998) y Belviso et al., (2021). En la etapa 1, se realizó una fusión alcalina de la ceniza volcánica inicial con NaOH en una relación de 1:1,2 en una rampa de calentamiento de 2°/minuto hasta llegar a 550°C, temperatura que se mantuvo durante una hora. En la etapa 2, el fundido alcalino se disgregó en un mortero de ágata y se añadió agua ultrapura millipore. En la etapa 3, la mezcla obtenida en la etapa anterior fue agitada continuamente durante 16 horas. En la etapa 4, la mezcla se incubó a 100°C, durante diferentes tiempos, de 0,5 a 120 horas. En la 5ª y última etapa, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se lavaron y filtraron. La identificación de las fases mineralógicas, los análisis químicos y los análisis morfológicos fueron realizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de rayos X (MEB-EDX) en la Unidad de Técnicas Geológicas de la UCM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La activación alcalina de la etapa 1 desarrollada con la mezcla de la ceniza volcánica y NaOH a 550°C genera la destrucción de las principales fases cristalinas de la ceniza (kaersutita, labradorita, olivino, diópsido, titanomagnetita, ilmenita y hematitas), formándose carbonatos de sodio y oxihidróxido de aluminio y sodio hidratado de elevada solubilidad. Cuando estas fases se mezclan con agua y se calientan a 100°C en las etapas posteriores, se disuelve el sólido previamente formado, incorporándose Si⁴⁺, Al³⁺ y Na⁺ a la disolución en la que se favorece la reorganización elemental y la posterior formación de nuevos minerales (Bosch & Schifter, 2010). En la primera hora de incubación, no hay suficiente tiempo para la formación de fases cristalinas y se origina un gel amorfo aluminosilicatado (Fig. 1). A partir de las dos horas de incubación, se observa la aparición de zeolitas hidratadas tipo A y X metaestables y sodalita en menor proporción. El aumento del tiempo de incubación provoca que estas dos zeolitas hidratadas vayan desapareciendo a favor de la sodalita (Fig. 1). Como se puede observar en la figura 1, el volumen del medio acuoso

disminuye con el tiempo de incubación, pasando de 43 ml en el tiempo inicial a 0 ml a las 24 horas. Por otro lado, la sodalita, zeolita anhidra y termodinámicamente más estable, es la zeolita predominante a tiempos de incubación mayores (entre 24 y 120 horas). Cabe destacar que tanto en las zeolitas formadas como en el material amorfo se observa una alta concentración de FeO y Ti₂O procedente de la ceniza volcánica inicial.

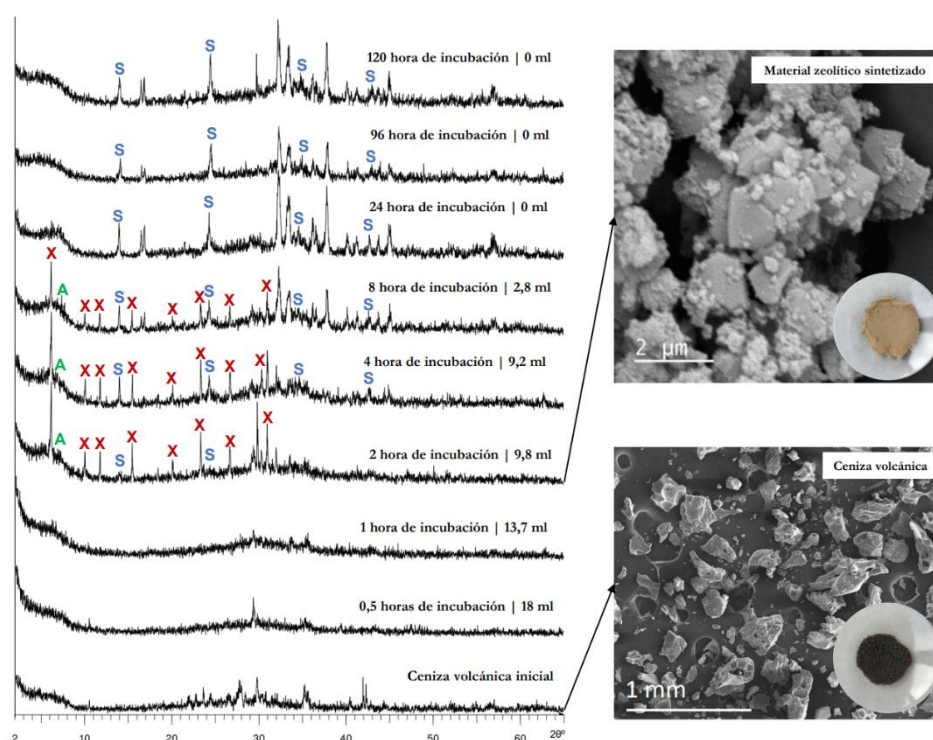


Fig 1. Difractogramas de la ceniza volcánica inicial y las muestras de síntesis, se indica el tiempo de incubación y el líquido residual. A = zeolita tipo A; X = zeolita tipo X; S = sodalita. Imágenes MEB y muestras de visu de: i. abajo a la derecha: la ceniza volcánica inicial (50X); ii. arriba a la derecha: el material zeolítico sintetizado obtenido a las dos horas de incubación (10000X).

CONCLUSIONES

En este estudio se ha puesto fin a la condición de residuo de la ceniza volcánica recogida en zonas urbanas dándole un valor añadido ya que se logra la transformación de la ceniza en zeolitas siguiendo un método de síntesis hidrotérmica (100°C) con fusión previa (550°C). Este método ha logrado la obtención de 3 tipos de zeolitas: zeolita tipo A, zeolita tipo X y sodalita (zeolita anhidra). En los resultados se ha observado la importancia que presentan el tiempo de incubación y el medio acuoso en la síntesis condicionando la presencia de la clase de zeolitas obtenidas. Tanto la composición química de estos minerales como el material amorfo que los recubre presentan un contenido elevado en hierro y titanio como impurezas procedentes de la ceniza volcánica inicial.

REFERENCIAS

- Belviso, C., Abdolrahimi, M., Peddis, D., Gagliano, E., Sagroi, M., Lettino, A., Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A., Falciglia, P.P., Di Bella, G., Giustra, M.G., Cavallante, F. (2021): Synthesis of zeolite from volcanic ash: Characterization and application for cesium removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, **319**, 111045. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111045.
- Bosch, P. & Schifter, I. (2010): *La zeolita: Una Piedra que hierve* (3a. ed.). FCE- Fondo de Cultura Económica. México, 90 p.
- Carracedo, J. C., Troll, V. R., Day, J. M. D., Geiger, H., Aulinas, M., Soler, V., Deegan, F. M., Gisbert, G., Gazel, E., & Albert, H. (2022): The 2021 eruption of the Cumbre Vieja volcanic ridge on La Palma, Canary Islands. *Geology Today*, **38**, 94-107. DOI: 10.1111/gto.12388.
- Chang, H.L. & Shih, W.H. (1998): A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 71-78. DOI: 10.1021/ie970362o.

Movilidad del As en condiciones semiáridas

Salvadora Martínez López (1*), Luis Arrufat Milán (1), Carmen Pérez Sirvent (1), María José Martínez Sánchez (1), Ascensión Banegas García (1)

(1) Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia, 30100, Murcia (España)

* corresponding author: salvadora.martinez@um.es

Palabras Clave: Arsénico, Minerales, Microscopía, Movilidad **Key Words:** Arsenic, Minerals, Microscopy, Mobility

INTRODUCCIÓN

El arsénico es el elemento químico, cuyo símbolo es As y su número atómico 33. Es considerado como un elemento traza que cuenta con numerosos trabajos para estudiar su toxicidad (Martínez López, S., 2015). El arsénico es un metaloide que está ampliamente distribuido en la corteza terrestre (Zhao et al., 2021) (cerca de 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). En 2018 se puso de manifiesto que el As es probablemente el elemento de la tabla periódica que más ha centrado la atención durante varios siglos, al ser uno de los elementos más tóxicos de la tierra y presentar numerosos impactos (Bhowmick et al., 2018). Es un Elemento Potencialmente Tóxico (EPT), considerado uno de los más tóxicos y significativos en el medio ambiente (ATSDR, 2017). Es considerado cancerígeno, mutagénico y teratogénico (Wang & Mulligan, 2008). El arsénico y sus compuestos han sido catalogados como carcinógenos del Grupo I según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

El As que se encuentra en los sedimentos y minerales de forma natural, como el generado por las acciones antrópicas, puede llegar a la atmósfera para posteriormente depositarse en suelos y aguas de la corteza terrestre, y pasar a diferentes compartimentos entre los que destacan los organismos acuáticos, las plantas, la fauna y el ser humano. El ciclo del arsénico es cerrado y este elemento traza vuelve a los sedimentos, donde puede sufrir transformaciones a partir de los microorganismos presentes en los suelos. El arsénico aparece como un constituyente principal en un gran número de minerales. Los compuestos de arsénico están constituidos por aproximadamente 60% arseniatos, 20% sulfuros y sulfosales, 10% óxidos y el resto arsenito, arseniuros, arsénico nativo y/o aleaciones metálicas (Nazari et al., 2017).

Los minerales primarios de As más importantes son arsenopirita (FeAsS), enargita (Cu_3AsS_4), tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), rejalgá (AsS) y Oropimente (As_2S_3) (Díaz et al., 2018). La enargita (Cu_3AsS_4) y la arsenopirita (FeAsS) son los minerales de sulfuro que mayor contenido de arsénico presentan en la naturaleza. La oxidación de estos dos minerales representa la principal fuente de arsénico en el Drenaje Ácido de Mina (DAM) (Zhao et al., 2021).

En la Región de Murcia, los contenidos de As total son bajos (<11 mg/Kg) (Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2008), sin embargo, tanto en las proximidades de las zonas mineras tradicionales como en zonas sin influencia minera aparentemente, estos niveles aumentan a valores que superan los 40 mg/Kg. En este trabajo, se pretende describir una de estas situaciones y establecer las diferencias entre contaminación y valor geogénico.

MATERIAL Y MÉTODOS

La zona de estudio corresponde al termino de Pastrana situado dentro del municipio de Mazarrón (Región de Murcia). Se encuentra alejado de los afloramientos del coto Minero asociado a esta parte de la Región. Corresponde a una catena situada en una colina de pendiente muy suave que llega al mar. Los materiales aparecen del complejo Alpujárride y son filitas principalmente. En la parte superior, se encuentran dos calicatas superficiales en calizas, con pequeñas escombreras que indican que ha habido prospecciones superficiales en tiempos pasados.

Cuatro de las muestras se recogieron en una de las calicatas y otras seis a lo largo de la pendiente siguiendo una recta hacia el mar. Se incluyeron 5 muestras tomadas en litologías semejantes separadas del transecto para contrastar la zona de influencia.

Se determinó el contenido total de As en las muestras seleccionadas por vía húmeda, y las muestras de roca se observaron con un estéreo microscopio SZX 16 de Olympus. Las muestras fueron analizadas con un microscopio de barrido JEOL-6100 dotado de sistema de microanálisis por dispersión de rayos X INCA, de Oxford Instrument para realizar un estudio de detalle.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica media de las muestras es filosilicatos 45%, calcita 35%, dolomita 5%, cuarzo 15%, lo que corresponde con muestras de piedemonte sobre materiales del complejo Alpujarride. La abundancia de filosilicatos (illita y clorita) indican que son materiales que suelen incorporar As en su composición, lo que se pone de manifiesto en los valores obtenidos en las zonas circundantes. En este caso los arseniatos se encuentran a tamaño microscópico y a una concentración muy baja. En las siguientes figuras se muestran ejemplos de estos minerales de la zona de estudio. Son minerales de origen secundario que contienen oxígeno en su estructura. Ejemplos de estas especies se encuentran en la Figura 1 (foto original Luis Arrufat Milán) donde se muestra parnauita, asociada con azurita, y se encuentra en depósitos hidrotermales de cobre-estaño oxidados. La Figura 2 (foto original Luis Arrufat Milán) corresponde a conicalcita, formada en la zona de oxidación de los yacimientos cupríferos ricos en arsénico.



Fig 1. Parnauita-azurita $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$ **Fig 2.** Conicalcita $CaCu(AsO_4)(OH)$

Fig 3. Eritrina $Co_3(AsO_4) \cdot 8H_2O$

La Figura 3 (foto original Luis Arrufat Milán) corresponde a eritrina, arseniato de cobalto hidratado, de la zona de alteración de depósitos de sulfuros con cobalto, formando sobre ellos costras o flor de cobalto muy característica. Los valores obtenidos de As en el transecto van desde 700 mg/Kg en la calicata a 35 mg/Kg en las zonas más bajas, obteniendo valores de 45 a 55 mg/Kg en zonas alejadas.

CONCLUSIONES

Existen minerales que contribuyen al secuestro y retención de As. Si se trata de As oxidado y no hay producción de drenaje ácido, no se producirá una retención del elemento, produciéndose solo una dispersión del material particulado. Por ello a una cierta distancia del foco emisor, no hay evidencias de concentración de As. Se da la circunstancia de que el As está correlacionado positivamente con las filitas y con las arcillas, por lo que los materiales que circundan al transecto pueden tener geogénicamente contenidos superiores de este elemento.

REFERENCIAS

- Agency for toxic substances and disease registry, (ATSDR) (2017): ATSDR's substance priority list, 2017. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2017spl>.
- Bhowmick, S., Pramanik, S., Singh, P., Mondal, P., Chatterjee, D., Nriagu, J. (2018): Arsenic in groundwater of West Bengal, India: a review of human health risks and assessment of possible intervention options. *Science Total Environmental* **612**, 148-169.
- Díaz, A.J., Serrano, J., Leiva, E. (2018): Bioremediation of arsenic-bearing copper ores. *Minerals* **8**, 5.
- Nazari, A. M., Radzinski, R., Ghahreman, A. (2017): Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy* **174**, 258-281.
- Martínez Sánchez M.J. & Perez Sirvent C. (2008): Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. CARM- Universidad de Murcia, SBN: 978-84-6909-104-3.
- Martínez López, S. (2015): Técnicas de estudio en la transferencia de Arsénico del suelo a la población y el ecosistema. *Innovación en la gestión e investigación ambiental*. ISBN 978-84-16296-15-6. **20**, 539-571.
- Wang, S. & Mulligan, C.N. (2008): Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environ Int.* **34**, 867-879.
- Zhao, Y., Zhao, H., Abashina, T., Vainshtein, M. (2021): Review on arsenic removal from sulfide minerals: An emphasis on enargite and arsenopyrite. *Minerals Engineering*, **172**, 107133.

Study of apatites in the Les Guilleries lamprophyre dykes: Insights into their parental magmas

Marina Martínez (1*), Mercè Corbella (1)

(1) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Cerdanyola del Vallès (Espanya)

* corresponding author: marina.Martinez@uab.cat

Palabras Clave: Apatito, Inclusiones de fundidos, Lamprófidos, FIB-TEM. **Key Words:** Apatite, Melt inclusions, Lamprophyre, FIB-TEM

INTRODUCTION

Les Guilleries Massif is located at the northeastern Variscan domain of the Catalan Coastal Ranges in the NE of the Iberian Peninsula. The studied area is comprised of metamorphic and igneous rocks from Cambrian and Ordovician ages. They are intruded by a variety of calc-alkaline igneous dykes emplaced during the Hercynian orogeny. A mesh of lamprophyre dykes (LD) crosscut all of the above at 262 ± 7 Ma (Mellado et al., 2021), and mark the end of Variscan magmatism prior to the Triassic extension and fragmentation of Pangea. The LD derived from basic parental magmas, an amphibole-phlogopite-bearing melt rich in K and fluids. They represent the least modified magmas –and deepest source of heat– from the subcontinental lithospheric mantle source (Mellado et al., 2021).

In the present study, apatite has been used as a tool for unraveling petrogenetic processes from the LD parental magma, as well as secondary processes related to remobilization of elements and metasomatism. Although apatite is usually found in accessory proportions, it is ubiquitous in igneous rocks and can incorporate a variety of incompatible elements, such as U, Th, REEs, and the volatiles F, Cl, and OH. Its characterization, grain size distribution, (micro)textures, and compositions can provide additional insights into processes that are not well characterized yet.

SAMPLES AND ANALYTICAL TECHNIQUES

The LD samples were extracted from an upper area compared to Mellado et al. (2021) location, emplaced in marble. Two polished thin sections (4 x 2.5 mm) of the least altered LD from Les Guilleries, numbered GUI-40 and GUI-41, have been studied using optical light microscopy and backscattered electron (BSE) imaging on a Field Emission SEM (FE-SEM) Zeiss Merlin Gemini II, equipped with energy-dispersive spectroscopy (EDS) X-ray analysis, at the Geology Department and Serveis de Microscòpia of the Universitat Autònoma de Barcelona. Quantitative chemical analyses of apatite grains were performed using electron probe micro-beam analyses (EPMA) at the Centres Científics i Tecnològics of the University of Barcelona. Finally, a FIB section was extracted from a representative apatite grain in GUI-40 using a Zeiss Gemini 2 Crossbeam 550 L FEG-SEM/FIB instrument at the Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-CSIC). Transmission electron microscopy (TEM) analyses were conducted at the Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2) using a FEI Tecnai G2 F20 field emission gun (FEG) high resolution (HR) scanning TEM (STEM), operated at 200 kV.

RESULTS

The GUI-40 thin section corresponds to a weakly altered LD that exhibits a homogeneous, microcrystalline texture consisting of K-rich feldspar, amphibole, ilmenite, titanomagnetite, chlorite, albite, apatite, and quartz. A few phlogopite grains occasionally occur throughout, and larger assemblages, up to ~1 mm in size, of amphibole and chlorite are also distinguished. Apatite grains in GUI-40 range from a few μm to ~35 μm in size, they are mostly subhedral to anhedral, and randomly oriented (Fig. 1a). Some apatite grains exhibit convoluted margins and porosity (Fig. 1a). They are mainly associated with amphibole, alkali-feldspar (albite and/or orthoclase), and chlorite.

In contrast, GUI-41 thin section is dominated by large, irregular chlorites, which appear to replace previous amphibole and titanomagnetite crystals. Albite is the predominant feldspar and makes up the groundmass between

larger crystals. Isolated, large phenocrysts of amphiboles (up to 200 μm in size) are affected by significant alteration, and calcite is present throughout. Other phases include titanomagnetite, silica, and apatite. Apatite grains in this sample are abundant, euhedral, highly acicular (up to 100 μm long), randomly oriented, homogeneously distributed, and crosscut other minerals (Fig. 1b).

Halogen content in both populations of fluorapatite are distinct. GUI-40 apatite is F-richer and OH-poorer (mean of 78 mol% F, 2 mol% Cl, and 20 mol% OH in the X site) compared to GUI-41 apatite (mean of 64 mol% F, 5 mol% Cl, and 31 mol% OH in the X site). In addition, apatite in GUI-40 shows a higher S content that is consistently associated with an increase of Fe (Fig. 1c).

TEM work on an apatite grain in GUI-40 reveals the presence of abundant, hexagonal nano-inclusions within the core of the apatite, occupying about 40% of the crystal (apatite is a single crystal). The interface between the area filled with inclusions and the inclusion-free apatite is sharp (Fig. 1d). Most of the inclusions are bimodal, consisting of a high-Z phase and a low-Z phase, they range from ~ 10 to 50 nm in size (only a few inclusions exceed 50 nm), and are similarly oriented. SAED patterns and HR TEM show they consist of pyrrhotite and an amorphous C-rich phase (Fig. 1d).

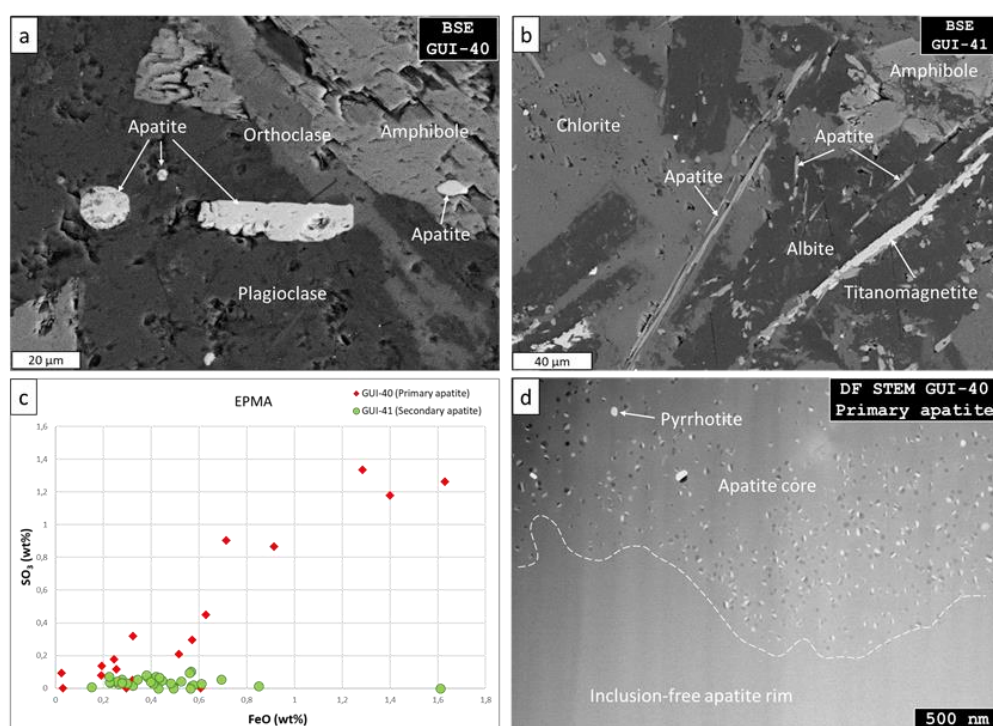


Fig 1. BSE images showing apatite grains in GUI-40 (a) and GUI-41 (b); corresponding SO_3 versus FeO contents in different individual apatite analyses from the two samples (c); and a dark field STEM image of an apatite grain in GUI-40 showing the presence of abundant nano-inclusions.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Based on petrographic observations and apatite compositions, we argue that apatite from GUI-40 is primary, formed during crystallization of the lamprophyre dyke, whereas apatite in GUI-41 is secondary, formed under metasomatic/hydrothermal conditions. The nano-inclusions of pyrrhotite within the primary apatite may have contained a gaseous phase and could be indicative of liquid immiscibility under reducing conditions; otherwise S would have been incorporated into the apatite structure. Alternatively, the presence of high Fe content in the parental magma prevented S to form ellestadite domains in apatite. EPMA results also indicate that some mobilization of light rare-Earth elements (LREE) took place during the secondary alteration event.

REFERENCES

Mellado, E., Corbella, M., Navarro-Ciurana, D., Kylander, A. (2021): The enriched Variscan lithosphere of NE Iberia: data from postcollisional Permian calc-alkaline lamprophyre dykes of Les Guilleries. *Geol. Acta*, **19**, 1–23.

Zonación en las eflorescencias salinas del Arco de Jamete de la catedral de Santa María de Cuenca

Javier Martínez-Martínez (1*), Enrique Torrero (2), David Sanz (2), Francisco Castilla (2)

(1) Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28760, Tres Cantos (España)

(2) Escuela Politécnica de Cuenca. Universidad de Castilla-La Mancha, 16002, Cuenca (España)

* corresponding author: javier.martinez@igme.es

Palabras Clave: cristalización de sales, patrimonio cultural, epsomita, nitrato. **Key Words:** salt crystallization, cultural heritage, epsomite, nitrate.

INTRODUCCIÓN

El conocido como “Arco de Jamete” constituye la monumental puerta de acceso al claustro de la catedral de Cuenca. Construido por Esteban Jamete entre 1546 y 1550, es considerado una obra de referencia del Renacimiento español. Está configurado como un monumental arco triunfal tras el que se abre una capilla con bóveda elíptica, nichos laterales y la portada del claustro al fondo. El estado de conservación es alarmante, mostrando importantes faltas de volumen en esculturas y paramentos. Este avanzado deterioro es consecuencia de, por una parte, un proceso continuo asociado a la cristalización de sales; y por otra parte, al desafortunado hundimiento de la torre del Giraldo de la catedral (1902), parte de la cual cayó sobre el espacio del Arco de Jamete.

Desde 2020, la Universidad de Castilla-La Mancha y el Instituto Geológico y Minero de España están colaborando en el estudio y caracterización del proceso erosivo que afecta al conjunto del Arco de Jamete. Este trabajo se centra en el análisis de las eflorescencias salinas del monumento. El deterioro por cristalización de sales es un problema frecuente en el patrimonio arquitectónico de la catedral (Martínez-Martínez et al., 2021), pero en el caso del Arco de Jamete este proceso alcanza una intensidad llamativa. Los resultados de este artículo muestran la zonación observada en las sales, tanto respecto al hábito cristalino como a su mineralogía.

METODOLOGÍA

La roca de construcción se caracterizó petrográficamente mediante observación de lámina delgada en Microscopio Óptico Petrográfico. El sistema poroso se analizó mediante porosimetría de mercurio (Autopore IV 9500 Micrometrics). El presente trabajo se centra en el paramento oriental de la capilla tras el arco triunfal, ya que es la que muestra un mayor desarrollo de las eflorescencias. La distribución espacial de las eflorescencias salinas se cartografió sobre esquema constructivo. El hábito cristalino de las sales se observó con un microscopio digital portátil (DinoLite WF4115ZTL). Se muestrearon las diferentes tipologías de eflorescencias salinas (según hábito) y se procedió a su caracterización en los Laboratorios Generales del CN IGME-CSIC. La composición mineral se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) (Panalytical X'pert PRO - Cu- α radiation 45 kV, 40 mA y detector X'Celerator) y observación en Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (JEOL JSM-6010 LA PLUS) con analizador JEOL EDS para microanálisis.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Caracterización del sustrato pétreo

La roca empleada para la construcción del arco y capilla, así como para todos sus elementos escultóricos y ornamentales, es una caliza lacustre blanca, con facies micrítica que puede mostrar ocasionalmente una marcada laminación horizontal. El contenido mineral es principalmente calcita, aunque puede contener contenidos variables (y bajos) de cuarzo (Torrero et al., 2015). La porosidad de esta roca oscila entre el 28% y el 45%, con un tamaño de poro marcadamente centrado entre 1 y 10 μm .

Zonación mineral

La mineralogía mayoritaria en todas las muestras estudiadas (determinada por DRX) es sulfato magnésico (epsomita-kieserita) con contenido variable en sulfato sódico (mirabilita-thenardita). Observaciones puntuales en SEM detectaron contenidos accesorios en nitratos (probablemente nitrato potásico –niter- y/o nitrato sódico –nitratita-) y cloruros (halita y silvita). Los minerales accesorios (nitratos y cloruros) aparecen en las muestras tomadas a mayor altura respecto al nivel de suelo (entre 0,6 y 1,5 metros) y su concentración tiende a aumentar al aumentar la altura de muestreo. Esta diferenciación se justifica por la diferente solubilidad de las fases minerales disueltas en la disolución intersticial de la roca, siendo mucho mayor en nitratos y cloruros, lo cual favorece su aparición cuando los procesos de concentración y evaporación son más intensos (es decir, a mayor distancia respecto las zonas de alimentación de disolución). La aparición de sulfatos en todo el perfil del paramento (incluso a alturas superiores a los 4 metros) se debe a que la parte superior del paramento estudiado está expuesto al exterior (la parte inferior colinda con capillas anexas; Torrero et al., 2015), por donde recibe un aporte exterior de humedad que moviliza los iones hacia la parte interior del muro.

Zonación en el hábito mineral

Se han identificado diferentes hábitos minerales con una distribución aproximadamente regular (en bandas) en el paramento estudiado. Se reconocen los siguientes hábitos (de abajo a arriba): 1) costra fina pulverulenta; 2) tapiz microcristalino con hábito acicular; 3) costra fina discontinua; 4) agregados botroidales, aislados; 5) costra botroidal más o menos continua; 6) cristales aciculares con gran desarrollo; 7) agregados esqueletales con estructura muy abierta; 7) fina costra masiva. El desarrollo de los diferentes tipos de hábitos está condicionado principalmente por las condiciones ambientales del espacio del Arco de Jamete y la humedad del sustrato en el que crecen, y no tanto por un control mineralógico, puesto que los diferentes hábitos se desarrollan en mineralogías similares (mayoritariamente sulfatos magnésicos y sódicos). Arnold & Zehnder (1989) propusieron una relación entre la morfología de los cristales y la humedad del sustrato, observando la siguiente evolución de mayor a menor humedad: grandes cristales euhedrales > costra granular formada por pequeños cristales isométricos > costra fibrosa > cristales columnares y fibrosos gruesos > cristales aciculares finos.

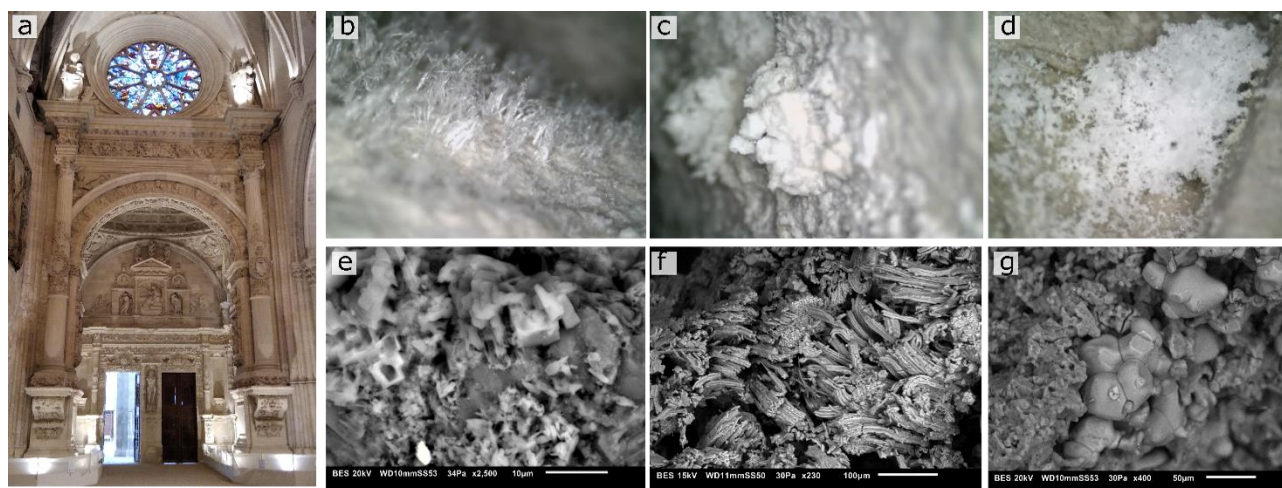


Fig 1. Arco de Jamete de la Catedral de Cuenca (a). Fotografías b-d: imágenes de las eflorescencias obtenidas con el microscopio digital portátil mostrando diferentes hábitos: acicular (b), botroidal aislado (c), agregados esqueletales con estructura abierta (d). Fotomicrografías e-g: imágenes obtenidas con SEM: cristales de halita-silvita (e); cristales de sulfato magnésico (f) y cristales de nitrato (g).

REFERENCIAS

- Arnold, A. & Zehnder, K. (1989): Slat weathering on monuments. En: La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del I simposio internazionale. 30 p.
- Martínez-Martínez, J., Torrero, E., Sanz, D., Navarro, V. (2021): Salt Crystallization Dynamics in Indoor Environments: Stone Weathering in the Muñoz Chapel of the Cathedral of Santa María (Cuenca, central Spain). *J. Cult. Her.*, **47**, 123-132.
- Torrero, E., Sanz, D., Arroyo, M.N., Navarro, V. (2015): The cathedral of Santa María (Cuenca, Spain): principal stone characterization and conservation status. *Int. J. Conserv. Sci.*, **6(4)** 625-632.

Influencia de los microorganismos en la distribución mineral del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

Antonio Medina Ruiz (1), Juan Jiménez-Millán (1*), Isabel Abad (1), Rosario Jiménez-Espinosa (1), Antonio Gálvez (2), María José Grande (2)

(1) Departamento de Geología y CEACTEMA. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Salud, Área de Microbiología. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)

* corresponding author: jmillan@ujaen.es

Palabras Clave: Distribución mineral, Humedal, Bacteria. **Key Words:** Mineral distribution, Wetland, Bacteria.

INTRODUCCIÓN

La actividad microbiológica es uno de los factores determinantes de la estabilidad de los minerales en los sedimentos de humedales salinos ricos en materia orgánica. Esta comunicación pretende aportar datos de la influencia de estas comunidades en la distribución de minerales en los sedimentos de Laguna Honda (provincia de Jaén). Laguna Honda es un sistema morfogenético kárstico por disolución de evaporitas desarrollado en arcillas, margas, yesos triásicos y masas aisladas de carbonatos. La alimentación hídrica es de tipo mixto, con aguas subterráneas y superficiales. Se trata de una laguna endorreica con una superficie inundada de 8,5 ha y una cuenca hidrográfica de 96,2 ha situada entre olivares. La zona más profunda se ubica en su extremo S-SW, con 2,5 m y las zonas N y E de la laguna forman una zona deltaica que suele quedar expuesta en los periodos de estiaje. La mineralización de sus aguas puede alcanzar concentraciones hipersalinas (70 g/l en aguas bajas) y sus aguas son cloruradas sulfatadas magnésicas cálcicas. Medina et al. (2021, 2022) mostraron que la asociación mineral de los sedimentos está formada por cuarzo, carbonatos, illita y clorita y cantidades significativas de yeso, halita, sulfuros y feldespatos. Los sulfuros de Fe, Cu y Hg están homogéneamente repartidos en los sedimentos más ricos en materia orgánica, donde también es frecuente la presencia de aragonito. Jiménez-Millán et al. (2021) describieron agregados de oro en los sedimentos emergidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Distribución de las Comunidades de Microorganismos en los Sedimentos

Los principales *phyla* de bacterias encontrados en los sedimentos son *Proteobacteria* (hasta 25 %), *Plantomycetota* (hasta 18 %) y *Desulfobacterota* (hasta 14 %). También es importante la abundancia relativa de *Chloroflexi*, *Campilobacterota*, *Acidobacteriota*, *Sumerlaeota*, *Spirochaetota*, *Bacteroidota* y *Verrumicrobiota* (5-10 %). Otros *phyla* como *Nitrospirota*, *Gemmatimonadota*, *Dependentiae*, *Acetothermia* y *Zixibacteria* presentan abundancias relativas más bajas (2-5 %). Las *Proteobacterias* están representadas principalmente por *Gammaproteobacteria* (hasta un 21 %) con los géneros *Thioalkalispira-Sulfurivermis*, *Thiobalophilus* (Fam. *Thioalkalispiraceae*), *Candidatus_Thiobios* (Fam. *Chromatiaceae*) y *Thiobacillus* (Fam. *Hydrogenophilaceae*) como los grupos más abundantes en sedimentos emergidos o de poca profundidad. La Fam. *Vibrionaceae* (Genera *Salinivibrio* y *Vibrio*) es abundante en sedimentos más profundos (hasta un 10 %). En cuanto a *Plantomycetota*, la Fam. *AKAU_sediment_group* está muy bien representada en sedimentos profundos (18 %) mientras que la Fam. *Gimesiaceae* aparece en áreas emergidas (4 %). *Desulfatiglandaceae* (género *Desulfatiglandans*) se encuentra hasta en un 4 % en sedimentos profundos, mientras que *Desulfobacteraceae* (género *Desulfotignum*) se localiza hasta con un 5 % en sedimentos poco profundos. Los principales grupos del *phyla* *Desulfobacterota* encontrados son *Desulfosarcinaceae* (hasta 10 %), *Desulfobulbaceae* (hasta 3 %) y *Desulfurivibrionaceae* (género MSBL7 hasta 2 %), fundamentalmente en áreas emergidas. Microorganismos de los *phyla* *Chloroflexi* y *Campilobacterota* también se han reconocido como importantes comunidades bacterianas en los sedimentos del humedal. Los sedimentos más ricos en materia orgánica se caracterizan por la presencia de *C. Anaerolineae* (Fam. *Anaerolineaceae* hasta 4 %) y *Dehalococcoidia* (Orden MSBL5, hasta 5 % en áreas emergidas) del *phylum* *Chloroflexi*. El género *Sulfurovum* del *phyla* *Campilobacterota* es abundante en áreas emergidas cercanas a las plantas que rodean el humedal (9 %). Otros grupos significativos son el género *Aminicenantales* (*P. Acidobacteriota*), el género *Spirochaeta_2*

(*P. Spirochaetota*), algunos géneros de *P. Verrucomicrobiota* (*Candidatus_Omnitrophus*, DEV007 y *Luteolibacter*), *C. Thermodesulfovibrionia* (*P. Nitrospirota*) y *O. Zixibacteria* (*P. Zixibacteria*).

Efecto de las Comunidades de Microorganismos en la Estabilidad Mineral

Las muestras estudiadas se caracterizan por una alta abundancia relativa de microorganismos generadores de metano de diversas comunidades bacterianas y de *Archaeas*. Muchos miembros de comunidades de *Archaeas*, como el orden *Methanomassiliicoccales*, son metanógenos presentes en ambientes anóxicos terrestres y acuáticos responsables de la producción de metano biogénico en la Tierra. Estas comunidades frecuentemente comparten ambientes salinos con otros microorganismos relacionados con la generación de metano (p.ej. *Anaerolineales*). En zonas sulfurosas, *Dehalococcoidia* y *Anaerolineae* juegan un papel importante al final del proceso de degradación de la materia orgánica. Estas bacterias fermentativas también pueden estar involucradas en otros procesos biogeoquímicos en los sedimentos, como la reducción indirecta de Fe^{3+} . Además, algunos de los organismos asociados a la producción de metano (p. ej., Fam. *Anaerolineaceae*) pueden actuar como puentes biogeoquímicos para las transformaciones de C y S en los sedimentos, estableciendo relaciones sintróficas con otros grupos de bacterias, como las bacterias reductoras del azufre (SRB) y bacterias oxidantes del azufre (SOB) que afectan al ciclo de otros elementos en los sedimentos (por ejemplo, Ca y Fe). En los sedimentos de Laguna Honda aparecen importantes comunidades de SRB y SOB. Los SRB están presentes en todas las muestras estudiadas, lo cual justifica la presencia de sulfuros de Fe, Cu, Mn y Hg en un buen número de las muestras (Medina et al. 2021). Así mismo, el efecto conjugado de las SRB y de las bacterias metanogénicas podría influir en la precipitación de aragonito asociado a sulfuros (Medina et al., 2022). El contenido en comunidades del *Phylum Desulfobacterota* se correlaciona positivamente con la cantidad de grupos metanogénicos de *Ciboroflexi*. Los miembros de la Fam. *Desulfatiglandaceae* (género *Desulfatiglandans*) son más abundantes en sedimentos profundos, mientras que los miembros de las familias *Desulfobacteraceae* (género *Desulfotignum*), *Desulfosarcinaceae*, *Desulfobulbaceae* y *Desulfurivibrionaceae* (género MSBL7) predominan en sedimentos menos profundos y áreas emergidas. Las SRB del *phylum Nitrospirota* (*C. Thermodesulfovibrionia*) también son abundantes en sedimentos someros, mientras que las comunidades del *phylum Zixibacteria* son menos abundantes y están homogéneamente distribuidas. Además, la presencia de sulfuros en los sedimentos de Laguna Honda también podría estar promovida por la existencia de bacterias magnetotácticas (géneros *Magnetovibrio* y *Candidatus_Omnitrophus*) que forman magnetosomas de magnetita (Fe_3O_4) o greigita (Fe_3S_4). Las comunidades SOB de Laguna Honda son más abundantes en los sedimentos emergidos o menos profundos. Las *Campilobacterias* solo aparecen en las muestras con mayor exposición aérea (género *Sulfurovum*), mientras que las SOB pertenecientes a *C. Gammaproteobacteria* están mejor representadas en sedimentos emergidos periódicamente con los géneros *Thiobacillus*, *Thioalkalispira-Sulfurivermis*, *Candidatus Thiobios* y otras bacterias S púrpura de la Fam. *Chromatiaceae*. Las SOB pueden impulsar la oxidación microbiana de sulfuros que promueven procesos de movilización de metales. Algunos de los géneros dominantes en SOB, como *Sulfurovum*, *Thiobacillus* y *Thioalkalispira*, pueden oxidar fases de sulfuro utilizando nitrato como aceptor de electrones aumentando la concentración de SO_4^{2-} y promoviendo la desnitrificación de aguas salinas. Las comunidades de *Chromatiaceae* predominan en los tapetes microbianos de color rosa pálido desarrollados en acumulaciones de algas que crecen en sedimentos arcillosos. *Candidatus Thiobios* participa en la fijación de carbono a través de la oxidación de azufre y promueven la oxidación del sulfuro producido por SRB en sedimentos anóxicos. Por último, la presencia de grupos bacterianos bajo estrés por metales pesados (*Luteolibacter*), capaces de transportar metales pesados (*Maricaulis*) y adaptados a ambientes hipersalinos (miembros de las familias *Vibrionaceae*, *Spirochaetaceae* y *AKAU356*) jugó un papel fundamental en el desarrollo de acumulaciones de metales (Au) en los sedimentos emergidos de la laguna (Jiménez-Millán et al., 2021).

REFERENCIAS

- Jiménez-Millán, J., Medina-Ruiz, A., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R. (2021): Aggregation of gold nanoparticles from agricultural treatments in sediments of the saline wetland of Laguna Honda (South of Spain). 3rd European Mineralogical Conference, Cracow, Poland (EMC 2020).
- Medina-Ruiz, A., Jiménez-Millán, J., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R. (2021): Authigenic sulphides as sinks for Cu and Hg in sediments from hypersaline wetlands contaminated by agricultural activities (Laguna Honda, S Spain). 3rd European Mineralogical Conference, Cracow, Poland (EMC 2020).
- Medina-Ruiz, A, Jiménez-Millán, J, Abad, I, Jiménez-Espinosa, R., Galvez, A., Grande, M.J. (2022): Formación de aragonito mediado por bacterias en el humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)., Macla **26**, 118-119.

Variabilidad estacional en la hidroquímica de los efluentes de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro (1,2*), Rafael León (1), Rafael Pérez-López (1), Carlos Ruiz Cánovas (1), Francisco Macías (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Acuífero antrópico, Balsa de fosfoyesos, Lixiviados ácidos y contaminados. **Key Words:** Anthropic aquifer, Phosphogypsum stack, acid and contaminated leachates.

INTRODUCCIÓN

La industria de fertilizantes fosfatados ubicada en el estuario de la Ría de Huelva ha estado vertiendo fosfoyesos durante casi 40 años sobre una enorme pila (aprox. 100 millones de toneladas de residuos acopiados en unos 12 km² de superficie) cerca de la ciudad de Huelva (SO de España). El fosfoyeso empapado en una fracción residual de ácido fosfórico fue acumulado en cuatro áreas de depósito (zonas 1, 2, 3 y 4) directamente sobre suelos de marismas del río Tinto (Fig. 1). La presencia de soluciones ácidas atrapadas en los poros del fosfoyeso hace que la pila se comporte de manera similar a un acuífero no confinado con aguas subterráneas altamente contaminadas (Pérez-López et al., 2011). El suelo de marisma provoca que el agua intersticial ácida y contaminada se retenga en profundidad y fluya lateralmente hasta emerger como salidas de borde (Pérez-López et al., 2016). Además, existe una recarga continua de agua estuarina en la zona profunda de la balsa, donde el fosfoyeso y el suelo de la marisma están en contacto directo. Como resultado, la pila de fosfoyeso es una fuente continua de contaminación al estuario debido a la liberación de grandes volúmenes de efluentes ácidos, es decir, alrededor de 335.000 m³/año, con altas concentraciones de contaminantes disueltos, tales como PO₄, F, Fe, Al, Zn, Cr, Cu, As, Sb y U, entre otros (Pérez-López et al., 2016). El objetivo de este trabajo es la identificación y caracterización geoquímica de todos los efluentes procedentes de la balsa de fosfoyesos, atendiendo a posibles variaciones estacionales, lo cual es un primer paso fundamental para cualquier plan de restauración.



Fig 1. Mapa de localización de la balsa de fosfoyesos sobre suelos de marismas del Río Tinto y puntos de muestreo de las salidas de borde.

METODOLOGÍA

El perímetro de la balsa de fosfoyesos fue inspeccionado para recoger muestras de salidas de borde durante 3 campañas de muestreo bajo diferentes condiciones hidrológicas: Mayo-Junio del 2014 y 2015 (periodo cálido-seco) y Noviembre del 2014 (periodo lluvioso). Durante las diferentes campañas de muestreo, un total de 215 muestras fueron tomadas de 95 puntos de descarga diferentes. Las muestras fueron tomadas con recipientes de polietileno estéril. El pH, el potencial redox (ORP), la conductividad eléctrica (CE) y la temperatura de las distintas muestras se midieron en el campo utilizando un equipo portátil Multiparamétrico Crison MM 40+. Las muestras fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente, la balsa de fosfoyesos de Huelva se comporta como un acuífero antrópico con numerosos puntos de descarga que liberan grandes cantidades de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva. Las salidas de borde muestran baja variabilidad hidroquímica bajo las diferentes condiciones hidrológicas estudiadas (i.e., periodo cálido-seco y periodo lluvioso) (Fig. 2). Sin embargo, se pueden observar pequeñas fluctuaciones durante los diferentes periodos. Así, los contaminantes pueden ser clasificados de forma general en dos grupos de acuerdo con su comportamiento durante los diferentes escenarios. Por una parte, un grupo que incluye la mayoría de los contaminantes (e.g., PO_4 , F, Al, Zn, Cr, Ni, As, Cd, Sb o U) cuya concentración disuelta disminuye durante el periodo lluvioso como resultado de un efecto de dilución por recarga de agua de lluvia (Fig. 2). Por otra parte, un grupo que incluye contaminantes tales como el SO_4 y Fe, los cuales muestran sus concentraciones más altas durante el periodo lluvioso. Este incremento en la concentración de SO_4 y Fe es debido al lavado de sales evaporíticas sulfatadas acumuladas durante el verano en los márgenes del Río Tinto y en los distritos mineros (Cánovas et al., 2021), lo cual provoca un aumento de la concentración disuelta de SO_4 y Fe en el agua del río y consecuentemente en los lixiviados procedentes de la balsa de fosfoyesos durante el período lluvioso, dado que existe una conexión hidráulica entre el estuario de la Ría de Huelva y la balsa (Pérez-López et al., 2016).

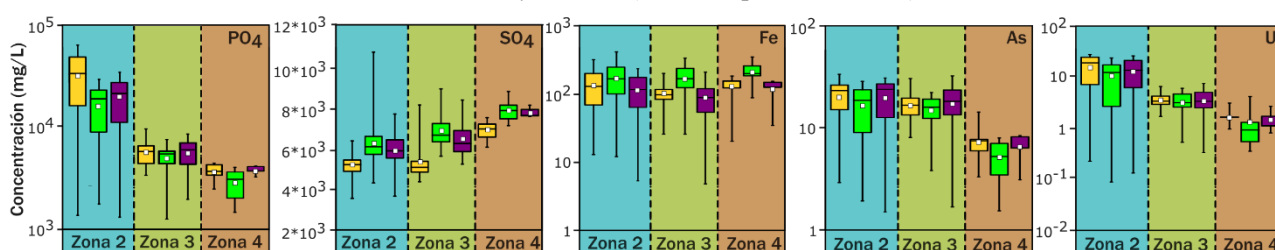


Fig 2. Concentraciones de los principales aniones y cationes disueltos en las salidas de borde durante las diferentes campañas de muestreo (mayo-junio 2014 y 2015 (períodos cálido-seco) color amarillo y morado, respectivamente y noviembre de 2014 (período lluvioso) color verde). Las cajas representan el rango de los percentiles 25 y 75, mientras que las líneas horizontales en los extremos de los bigotes representan los valores máximo y mínimo. La mediana y la media están representadas por una línea horizontal y un cuadrado, respectivamente, dentro de las cajas.

CONCLUSIONES

La hidroquímica de las salidas de borde sufre pequeñas fluctuaciones bajo diferentes condiciones hidrológicas, las cuales podrían estar producidas por la dilución por recarga de agua de lluvia durante el periodo lluvioso, que provoca una ligera disminución en la concentración de la mayoría de los contaminantes (e.g., PO_4 , F, Al, Zn, Cr, Ni, As, Cd, Sb o U); o por el lavado de las sales sulfatadas evaporíticas precipitadas durante el verano en el cauce del Río Tinto y en los distritos mineros abandonados que lo alimentan, provocando un aumento de la concentración disuelta de SO_4 y Fe en el agua del río y, por tanto, en los lixiviados de fosfoyesos durante el período lluvioso. Este estudio es fundamental para optimizar futuros sistemas de tratamientos para los lixiviados relacionados con los fosfoyesos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través de los proyectos TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y VALOREY (MINECO; RTI 2018-101276-J-I00) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Universidad de Huelva a través del proyecto EMFHA-SIST (FEDER; UHU-1253533).

REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Olías, M., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., (2021): Geochemical behaviour and transport of technology critical metals (TCMs) by the Tinto River (SW Spain) to the Atlantic Ocean. *Sci. Total Environ.*, **764**, 143796. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143796.
- Pérez-López, R., Castillo, J., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2011): Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain): Role of natural attenuation processes. *Mar. Pollut. Bull.*, **62** (12), 2787–2796. DOI:10.1016/j.marpolbul.2011.09.008.
- , Macías, F., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., Pérez-Moreno, S.M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures. *Sci. Total Environ.*, **553**, 42–51. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070.

Estudio de los residuos mineros de Peña de Hierro (Riotinto, España) con mediante un sensor hiperespectral embarcado en UAS

Raúl Moreno-González (1*), Andrea Curcio (1), Pedro Zarandona (1), Luis Barbero (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Servicio de drones, Instituto Universitario de Investigación Marina (INMAR). Universidad Cádiz, 11510, Puerto Real (España)

* corresponding author: raul.morenogonzalez@uca.es

Palabras Clave: Hiperespectral, Sensores remotos, Sistema aéreo no tripulado, Escombreras de residuos mineros, Drenaje ácido de minas. **Key Words:** Hyperspectral, Remote sensing, Unmanned aerial system, Mine-waste dumps, acid mine drainage.

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina es uno de los mayores problemas de contaminación asociados a la explotación de la minería de carbón y metálica de sulfuros. Estos vertidos de aguas son muy ácidos y contienen alta concentración de elementos tóxicos como Fe, Cu, Zn, Pb, As o Cd. La fuente de estos vertidos contaminantes son las escombreras de residuos, las galerías o las cortas mineras, donde se produce la oxidación de la pirita y otros sulfuros. Las minas de Riotinto es una de las explotaciones más importantes de la Faja Pirítica Ibérica, donde la minería ha dejado enormes escombreras de residuos mineros como Peña de Hierro (Fig. 1). Peña de Hierro contiene una mezcla de diferentes materiales como gossan, rocas volcánicas, esquistos y residuos mineros de cenizas de tostación de pirita y otros restos de pirita (Romero et al., 2006). Los sistemas aéreos no tripulados (UAS) con sensor hiperespectral (HSI) son una herramienta versátil y rápida que ha ido incrementándose su uso en la exploración mineral (Jackish et al., 2019). El objetivo de este estudio es hacer un análisis de las escombreras de Peña de Hierro para clasificar los residuos mineros que son fuente potencial de generación de aguas ácidas.

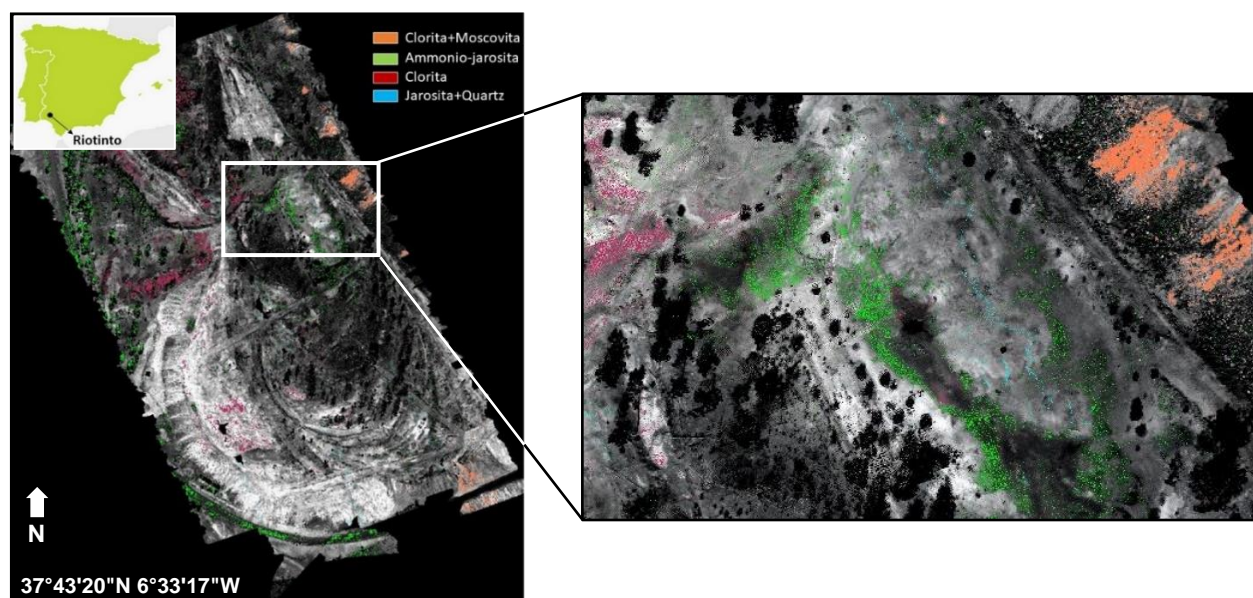


Fig 1. Mapa de localización de los minerales de Peña de Hierro.

METODOLOGÍA

La zona de estudio ha sido sobrevolada con una altura constante. El sensor montado en el UAS (DJI Matrice 600 Pro) para la adquisición de datos es un Headwall Hyperspectral Coaligned VNIR-SWIR con rango del VNIR (entre 400-1000 nm) y SWIR (900-2500 nm). Una vez transformados los datos a radiancia, posteriormente a reflectancia y

ortorrectificados usando un DEM de la zona creado al efecto las imágenes son analizadas con el programa Envi v5.3. Cada píxel de la imagen de los residuos contiene un espectro característico de los materiales presentes, que mediante algoritmos de reducción de la dimensionalidad del dataset y de clasificación tanto supervisada como no supervisada se agrupan en un conjunto de espectros para identificar los endmembers.

RESULTADOS

Los espectros endmembers encontrados en las imágenes de Peña de Hierro se han comparado con las librerías espectrales de minerales de la USGS para identificar el mineral. Para comprobar la similaridad de los espectros, se utilizan las técnicas Spectral Angle Mapper (SAM) y Spectral Feature Fitting (FFT). SAM mide el ángulo entre el espectro desconocido y de referencia en n dimensiones. FFT acentúa la profundidad y la ubicación de las características de absorción de los espectros, eliminándose el continuum de ambos conjuntos de datos. En la figura 2 se muestra el espectro endmember 1 y el espectro de amonio-jarosita de la librería de la USGS con el continuum eliminado. Se puede observar como el ajuste es muy aproximado entre ambos espectros, mostrando diferencias debido a la mezcla de los residuos de la escombrera. Cuatro de los endmembers identificados en Peña de Hierro son amonio-jarosita, clorita, clorita+moscovita y jarosita+cuarzo. Esta identificación se ajusta con la realizada por Romero et al. (2006). Los píxeles de la imagen se han clasificado con los espectros de los endmember encontrados en los residuos mineros con SAM. El resultado es un mapa de distribución de los minerales (Fig. 1). Amonio-jarosita presenta una mayor abundancia con una distribución por toda la escombrera. La clorita se muestra más en la zona central de la escombrera con menor concentración. Clorita+moscovita se encuentra localizada en zonas de la parte este, mientras que jarosita+cuarzo tiene una menor abundancia.

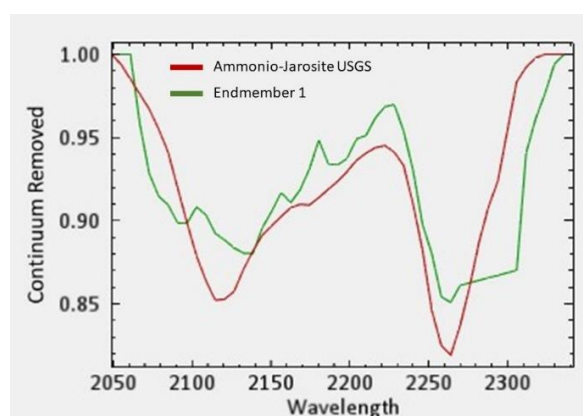


Fig 2. Representación de los espectros de endmember 1 y Amoninio-Jarosite de la USGS con continuum eliminado.

CONCLUSIONES

Los resultados del análisis de la escombrera de Peña de Hierro con HSI UAS muestran la presencia de minerales como amonio-jarosita, clorita, clorita+moscovita y jarosita+cuarzo, que se encuentran en concordancia con los obtenidos en estudios anteriores de la zona de estudio. Se observan ligeras diferencias entre los espectros de las librerías y los encontrados en la escombrera debido a la mezcla de los residuos. Los píxeles del área de estudio se han clasificado con los espectros identificados, obteniéndose la localización de los minerales en la escombrera. Amonio-jarosita muestra una mayor abundancia, mientras que la clorita es menos abundante y se limita a la zona central, clorita+moscovita se localiza en el borde izquierdo y jarosita+cuarzo se encuentra en menor concentración. Esta metodología con HSI UAS permite analizar los residuos mineros de una forma rápida y versátil.

REFERENCIAS

- Jackisch, R., Madriz, Y., Zimmermann, R., Pirttijärvi, M., Saartenoja, A., Heincke, B.H., Salmirinne, H., Kujasalo, J.-P., Andreani, L., Gloaguen, R. (2109): Drone-Borne Hyperspectral and Magnetic Data Integration: Otanmäki Fe-Ti-V Deposit in Finland. *Remote Sens.*, **11**, 2084. DOI: 10.3390/rs11182084
- Romero, A., González, I., Galán, E. (2006): Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *Appl. Geochem.*, **21(7)**, 1093–1108. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.03.002

Characterization of 2D α -MoO₃ microcrystals deposited by pulsed laser deposition based process

María Eva Nieto Piñero (1,2*), Isabel Muñoz Ochando (3), Beatriz Galiana (4), Sol López-Andrés (2), Rosalía Serna Galán (1)

(1) Instituto de Óptica “Daza de Valdés”. CSIC, 28006, Madrid (España)

(2) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC, 28006, Madrid (España)

(4) Departamento de Física. Universidad Carlos III de Madrid, 28911, Leganés (España)

* corresponding author eva.nieto@csic.es

Palabras Clave: Molibdita, Materiales 2D, Deposición, Caracterización. **Key Words:** Molibdite, 2D Materials, Deposition, Characterization

INTRODUCTION

2D-Transition Metal oxides (TMOs), although less studied than the well-known 2D transition metal dichalcogenides(2D-TMCs) are appealing due to some specific advantages. Like the TMCs they are semiconductors, however they are less contaminant and offer a large potential for tuning their electro-optical properties by varying their stoichiometry. In particular, MoO₃ is transparent and shows a wide bandgap (>3 eV) and a high dielectric constant $k \sim 500$.

Additionally, orthorhombic α -MoO₃ possesses the well-known layered crystal structure of MoO₃ which offers the possibility to create two dimensional (2D) morphologies (de Castro et al., 2020). In this context, 2D MoO₃ has shown extraordinary properties such as anisotropic polariton propagation (Ma et al, 2019) and is an ideal material for electronic applications for high power electronics and short wavelength optoelectronics.

DEPOSITION AND CRYSTALLIZATION

Currently, most of the work in 2D-semiconductors is still made using small flakes obtained from mechanically cleaved single crystals, however there is no doubt that it will be advantageous to deposit large 2D-structures as this will have tremendous impact both for the manipulation and integration of these materials (Kim et al, 2019).

In context we show the successful preparation of nanometer thick thin films formed by 2D MoO₃ crystals by a pulsed laser deposition-based process that starts with the deposition in vacuum from a MoO₃ target of dense, amorphous and continuous substoichiometric MoO_{3-x} layers. Subsequently, the films are annealed in air up to 300°C while *in-situ* following the evolution of their optical properties in the UV-VIS wavelength region by spectroscopic ellipsometry.

CHARACTERIZATION

When the temperature reaches 250°C, a clear change in the optical properties starts which is related to the films crystallization. Analysis of the optical properties shows how the initially absorbing films with a metallic-like behavior after the annealing become transparent in the NIR and VIS regions, and shows a band gap >3 eV. This optical change is related to the formation of large rectangular micron size α -MoO₃ single crystals with a thickness of the order 10 nm, easily observable by optical microscopy. A full characterization of the morphology, structure and stoichiometry has been confirmed by X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy (Fig. 1), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy. We will show the distinct features of the measured dielectric constant of the 2D MoO₃ microcrystals and compare them to that of the bulk in terms of defects and lattice stress. Finally, we analyze the implications for different optoelectronic applications.

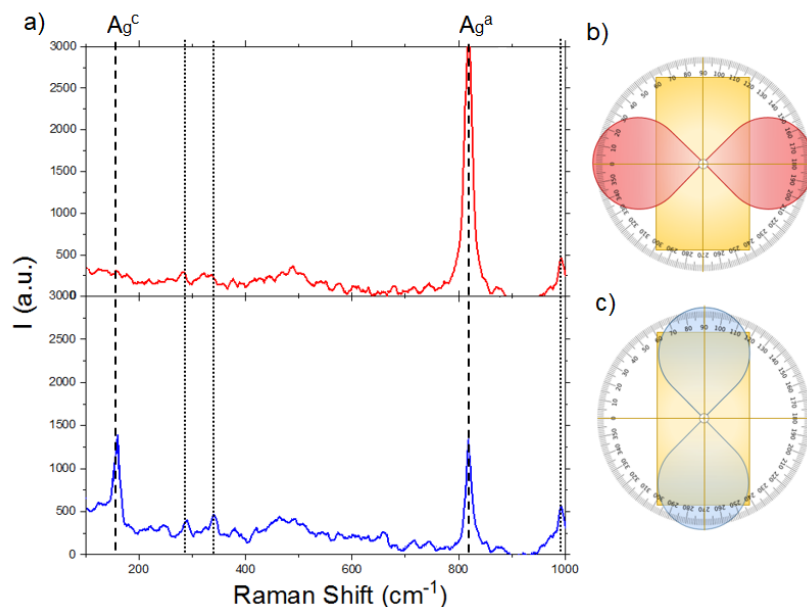


Fig 1. Changes in the Raman spectrum of MoO₃ monocrystal due to the position of the crystal with respect to polarization (a). Scheme of polarization perpendicular to the long side of the crystal (b). Scheme of polarization parallel to the long side of the crystal (c).

REFERENCES

- de Castro Silva, I., Reinaldo, A. C., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. (2020): Raman spectroscopy-in situ characterization of reversibly intercalated oxygen vacancies in α -MoO₃. RSC Advances, **10(31)**, 18512-18518.
- Ma, W., Alonso-González, P., Li, S., Nikitin, A., Yuan, J., Martín-Sánchez, J., Taboada-Gutiérrez, J., Amenabar, I., Li, P., Vélez, S., Tollan, C., Dai, Z., Zhang, Y., Sriram, S., Kalantar-Zadeh, K., Lee, Shuit T., Hillenbrand, R., Bao, Q. (2019): In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. Nature, **562**, 557–562.
- Kim, J., Dash, J., Kwon, J., Hyun, C., Kim, H., Ji, E., Lee, G. (2019): Van der Waals epitaxial growth of single crystal α -MoO₃ layers on layered materials growth templates. 2D Mater, **6**, 015016.

Application of X-ray mapping to the interpretation of silicate mineral assemblages

Irene Novo-Fernández (1,2,3*), Ricardo Arenas (1), Antonio García-Casco (2,3)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España),

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT). UGR-CSIC, 18100, Armilla, (España)

* corresponding author: inovo@ucm.es

Key Words: Electron microprobe, X-Ray mapping, Compositional imaging, Silicates.

INTRODUCTION

Metamorphism, magmatism and the formation of ore deposits imply the often sequential (re)crystallization of mineral phases. Hence, an intensive study of the textural-mineralogical development of the rocks greatly increases the understanding of the processes involved in their formation, such as growth and dissolution. The invention of the electron probe microanalyzer (EPMA) in 1951 by Raymond Castaing entailed a significant contribution to the chemical characterization of the mineral phases. One of the EPMA applications that should be not underestimated is the X-ray intensity mapping of areas of interest in thin sections. This technique allows obtaining two-dimensional spatial distribution maps of several measured elements in their textural context that, together with the development of appropriate software, allows deciphering the processes involved in their formation and evolution. In this contribution we show X-ray maps applied to silicate mineral assemblages. To do so, we study different lithologies and illustrate the importance of this technique in the textural-chemical analysis of minerals.

METHODS

Elemental X-ray intensity maps were acquired with a JEOL Superprobe JXA-8900M from the CNME of the Complutense University (Madrid, Spain) in two raster sessions to analyze all the elements of interest (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K). In contrast with the spot analysis, high beam currents are used to avoid protracted mapping time. The operation conditions of the superprobe were 300 nA beam current, 20 kV accelerating voltage and 20 ms dwell time, with a pixel size ranging between 2 and 14 μm , depending on the sample. The X-ray maps were processed with software DWImager (Torres-Roldán & García-Casco, unpublished), which transforms the raw X-ray data provided by the superprobe (in the form of matrix data for each element) into elemental map images. X-ray maps were masked with this software to avoid voids and polish defects and to show selected minerals to better observe the textural-chemical characteristics of the minerals or mineral assemblages. Moreover, isolation of the phases in the images through the manipulation of several histograms at a time (i.e. phases maps) is used to obtain the location and abundance of the minerals.

Quantification of the X-ray maps is performed as in García-Casco (2007). Internal standards correspond to point analysis of the target mineral within the scanned area obtained after the acquisition and careful study of the X-ray maps. The quantification follows the Bence & Albee (1968) scheme and the α -factor table of Kato (2005). Each pixel in the quantified maps is a mineral analysis expressed in a color-coded scale of atoms per formula unit. X-ray maps are set on top of a grey-scale base-layer that offers the basic textural relations of the scanned area calculated with the expression: $\Sigma(\text{counts})_i^*A_i$, where A is atomic number, and i is Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na and K.

APPLICATIONS AND CONCLUSIONS

Figure 1 shows the results of the X-ray mapping of an intermediate-T eclogite, a high-P migmatitic paragneiss and a high-P metahyaloclastite (Novo-Fernández, 2022). In these maps, the compositional variations of the phases as well as their textural relationships can be clearly identified through the corresponding phase maps and compositional maps. X-ray mapping can be applied in a large variety of mineralogical, metamorphic and magmatic problems and allows assessing the compositional relationships at high-resolution in two-dimensions. Hence, this technique can be

key when the objective is the chemical characterization of the silicate mineral assemblages and their and textural-mineral development.

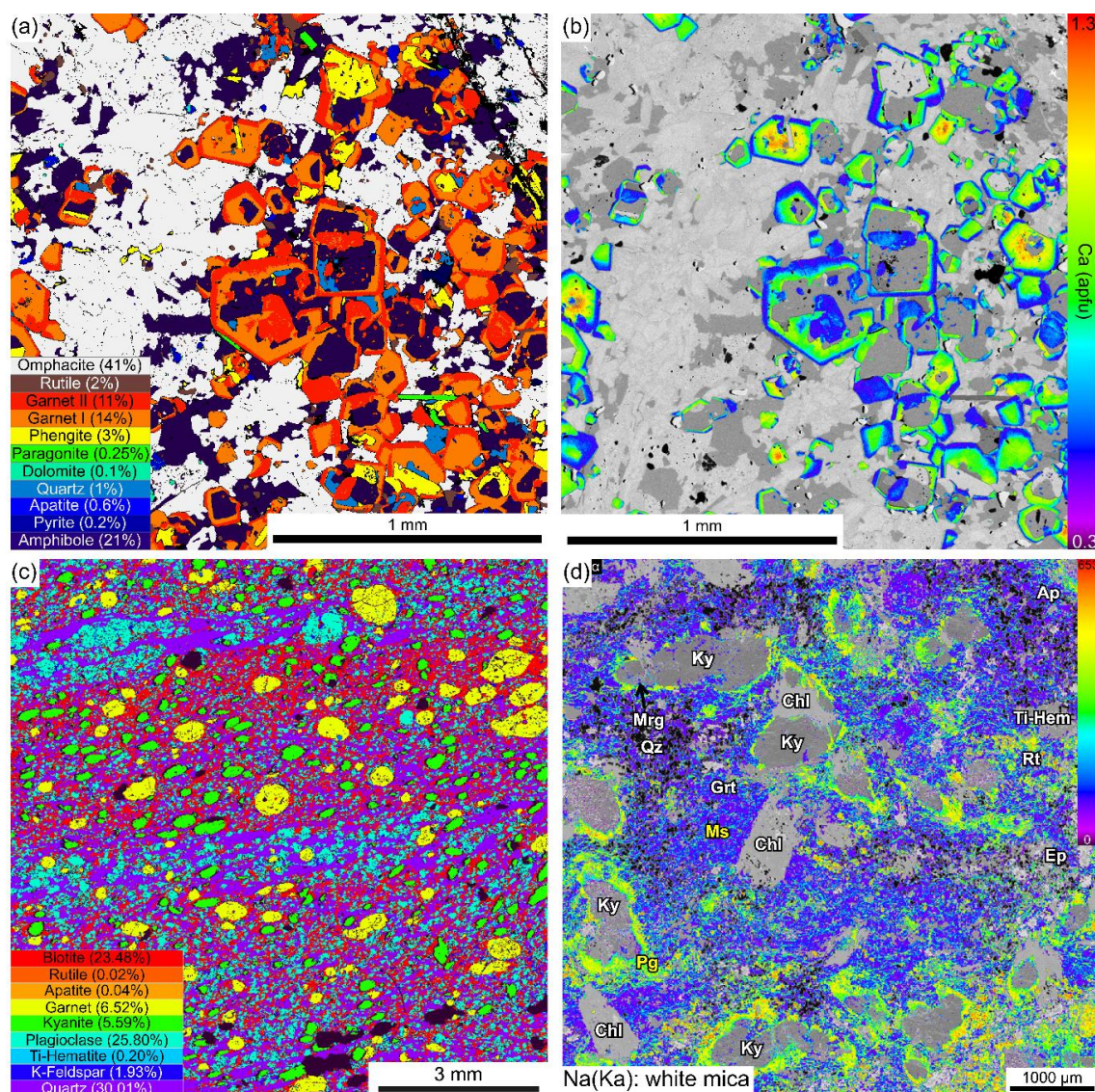


Figure 1. a) Phases map showing modal proportion and distribution of the minerals of an intermediate-T eclogite. b) X-Ray map of Ca proportion (apfu) in garnet in the same sample. c) Phases map of a high-P migmatitic paragneiss. d) X-ray map of Na (Ka) distribution in white mica of a high-P metahyaloclastite (Novo-Fernández, 2022).

REFERENCES

- Bence, A.E. & Albee, A.L. (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.*, **76**, 382-403.
- Castaing, R. (1955): Application of electron probes to local chemical and crystallographic analysis. PhD Thesis, University of Paris. 132 p.
- Kato, T. (2005): New accurate Bence-Albee α -factors for oxides and silicates calculated from the PAP procedure. *Geostand. Geoanal. Res.*, **29**, 83-94.
- Novo-Fernández, I. (2022): Thermodynamic modelling of high-P mineral assemblages from the Iberian Massif. PhD Thesis, Complutense University. Serie Nova Terra, **51**, 270 p.
- Torres-Roldán, R. & García-Casco, A. (unpublished): DWImager: Una implementación para el Procesamiento de Matrices de Intensidades de Rayos X. Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.
- García-Casco, A. (2007). Magmatic paragonite in trondhjemitic from the Sierra del Convento melange, Cuba. *Am. Min.*, **92**, 1232-1237.

Estudio de los procesos de hidratación y disolución-recristalización de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio

Ana Pallarés Zazo (1,2*), Carlos Pimentel (3), Carlos M. Pina (1,4), Victoria Fernández (2)

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

(2) Departamento de Sistemas y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFTTAR, ISTerre, F-38000, Grenoble (Francia)

(4) Instituto de Geociencias (IGEO). UCM – CSIC, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: apalla03@ucm.es

Palabras Clave: sales de magnesio, sales de calcio, humectabilidad, sorción dinámica de vapores (DVS), POE, POD.

Key Words: magnesium salts, calcium salts, wettability, Dynamic Vapor Sorption (DVS), POE, POD.

INTRODUCCIÓN

La hidratación y la disolución-recristalización de superficies minerales son procesos fundamentales que controlan la movilización y biodisponibilidad de elementos químicos en la corteza terrestre (e.g. Prieto, 2004).

La Adsorción Dinámica de Vapor (en adelante DVS del inglés Dynamic Vapor Sorption) es una técnica analítica de carácter gravimétrico capaz de medir la rapidez y cantidad de disolvente que una fase sólida es capaz de sorber, es decir, de la afinidad que presenta esa fase por el disolvente. Es, por tanto, una técnica útil para estudiar efectos de sorción, permeabilidad, hidratación y procesos de recristalización, entre otras aplicaciones.

En este estudio se muestra cómo a través de análisis DVS de ciclos consecutivos en varios carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio anhidros e hidratados, en contacto con vapor de agua, se detectan cambios en los mecanismos de hidratación y disolución-recristalización, produciéndose en ocasiones ciclos de histéresis correspondientes a fisisorción o quimisorción. Además, al comparar sales con composiciones (sulfatos o carbonatos) y estructuras cristalinas similares, se ha podido estudiar el efecto que tiene el catión (Mg o Ca) en el desarrollo de estos mecanismos.

Este estudio tiene interés y aplicación no sólo en campos relacionados con la mineralogía sino también en química, medio ambiente, y sistemas y recursos naturales entre otros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Mediante DVS se han estudiado muestras de carbonatos y sulfatos anhidros e hidratados de calcio y magnesio, realizando ciclos iterativos de sorción-deseccación a 20°C. Los ciclos DVS se llevaron a cabo entre 0-95% de humedad relativa (H.R.) con un gradiente de 0,1% de H.R. por minuto (en positivo en las etapas de hidratación y en negativo en las etapas de desecación), y con una etapa de secado entre ciclos para permitir que el sistema alcance el equilibrio. El estudio se realizó con muestras de CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , CaCO_3 .

En todos los casos, la temperatura se fijó en 20°C, correspondiente a la temperatura media de las zonas habitadas de la Tierra; y los ciclos de hidratación consecutivos realizados pretendieron aproximarse o representar los ciclos naturales día-noche o las estaciones seca-húmeda que se encuentran en nuestro planeta.

RESULTADOS

Se confirma que las muestras no higroscópicas (baja tendencia a sorber humedad del aire), como la magnesita (MgCO_3) y calcita (CaCO_3) responden a ciclos iterativos de sorción con perfiles constantes y equivalentes (Figura 1A). Estos perfiles son consistentes con una hidratación superficial no estructural (fisisorción), es decir con una humedad que se desprende con facilidad cuando la humedad relativa de la cámara de análisis DVS desciende.

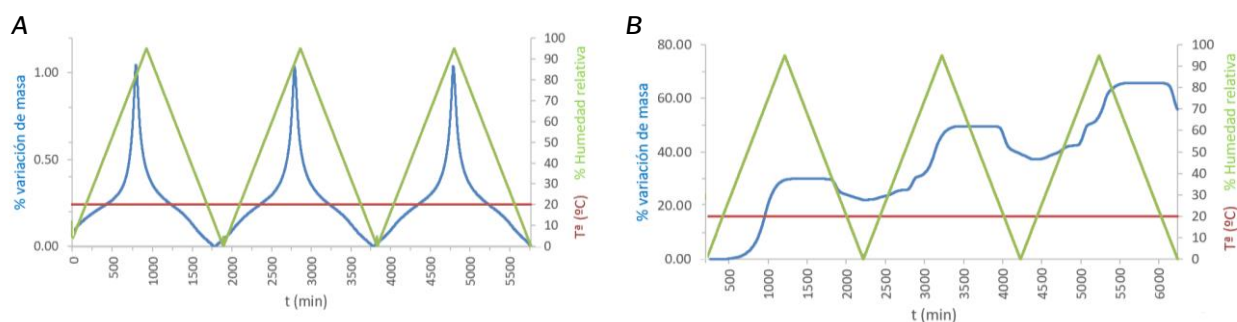


Fig 1. Datos experimentales obtenidos por DVS de la magnesita (A) y sulfato de magnesio anhidro (B) durante 3 ciclos consecutivos de sorción-desorción a 20°C.

Por otro lado, las muestras higroscópicas (alta tendencia a sorber humedad del aire) sí responden a los ciclos de sorción-desecación, presentando diferentes grados de incorporación estructural de moléculas de agua a las sales. Esta incorporación se produce a través de la disolución y posterior recristalización de las muestras en cada ciclo. Además, con los ciclos iterativos se produce un aumento de las moléculas de agua estructurales, que depende de la estabilidad termodinámica de cada estructura a 20°C. Así, por ejemplo, el sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4) que es un compuesto muy higroscópico, presenta un perfil DVS correspondiente a hidrataciones estructurales consecutivas, formando el mono-, di-, y trihidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), en el primer, segundo y tercer ciclo respectivamente (Figura 1B). Previsiblemente este incremento se repetiría hasta alcanzar el heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conocido con el nombre de epsomita y que es la estructura termodinámica más estable a 20°C y humedad ambiente. Sería interesante repetir el experimento con una pendiente de humedad menos pronunciada, y así determinar si la cinética es muy lenta, ya que en dicho caso la muestra podría incorporar agua del aire, afectando a la fase final formada.

CONCLUSIONES

El análisis DVS de carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio proporciona información de gran interés respecto a los mecanismos de interacción humedad-superficie mineral, relacionados con las estructuras cristalinas y la termodinámica de los procesos de hidratación bajo las condiciones experimentales fijadas.

La caracterización de dichos mecanismos ideales es necesaria para una mejor comprensión de los ciclos de hidratación de dichos compuestos, aunque hay que destacar que pueden ser sólo mecanismos simplificados de los que realmente ocurren en la naturaleza, donde pueden darse un gran número de interacciones adicionales de forma simultánea. Futuros estudios deberán centrarse en la comparación de resultados en función del tamaño de partícula y la composición química de los compuestos, en la temperatura de la cámara DVS, los tratamientos superficiales, etc.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio está financiado por el proyecto TED2021-130830B-C42, financiado por MCIN AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR.

CP agradece la financiación de la Unión Europea del contrato Marie Skłodowska-Curie No. 101021894 [CARS-CO2].

REFERENCIAS

Fernandez, V., Pimentel, C., Bahamonde H.A. (2020): Salt hydration and drop drying of two model calcium salts: Implications for foliar nutrient absorption and deposition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **183**, 592–601. DOI: 10.1002/jpln.202000168.

Prieto, M. (2004) Océanos, continentes, atmósfera y biosfera: de los procesos a nano-escala a la geoquímica global. En: Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. Aulas de Verano. Ministerio de Educación Cultura y Deporte, Subdirección General de Información y Publicaciones. ISBN: 84-369-3924-7.

Cinética de disolución de superficies (10 $\bar{1}4$) de calcita en presencia de diferentes sales de Cu²⁺ disueltas en agua

Carlos Pérez-Garrido (1*), José Manuel Astilleros García-Monge (1), Lourdes Fernández-Díaz (1)

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

* corresponding author: carlospgarrido@geo.uhu.es

Palabras Clave: Calcita, Cobre, AFM, Cinética. **Key Words:** Calcite, Copper, AFM, Kinetics.

INTRODUCCIÓN

Las interacciones de polimorfos del carbonato cálcico (CaCO₃), principalmente calcita y aragonito, con soluciones acuosas que contienen metales contaminantes tiene un gran interés medioambiental ya que las superficies de estas fases minerales tienen la capacidad de secuestrar de forma eficaz dichos contaminantes mediante procesos acoplados de disolución-precipitación y/o adsorción (Godelitsas et al., 2003; Prieto et al., 2003).

Este estudio pretende, por un lado, evaluar los cambios producidos sobre las superficies de calcita en contacto con soluciones acuosas ricas en Cu²⁺ de diferente concentración, y por otro, estudiar la posible influencia en esos cambios de los aniones que pueden acompañar a este catión, para lo que se han utilizado soluciones de tres sales diferentes CuCl₂·2H₂O, CuSO₄·5H₂O y Cu(NO₃)₂·H₂O.

MÉTODOS

En los experimentos, se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica (AFM) Multimode Nanoscope® IIIa (Digital Instruments) equipado con una celda de fluidos. Los substratos utilizados fueron cristales de calcita (Chihuahua, México) de un tamaño aproximado 3x3x0.5 mm, exfoliados de forma previa a cada experimento a lo largo del plano (10 $\bar{1}4$). Las soluciones se prepararon utilizando reactivos comerciales de CuCl₂·2H₂O (Panreac), CuSO₄·5H₂O (Merck) y Cu(NO₃)₂·H₂O (Merck) y agua desionizada (MilliQ, 18.2 Ω/cm).

Antes de la interacción de las muestras con las soluciones ricas en Cu²⁺, se hizo pasar un flujo de agua desionizada a través de la celda de fluidos para eliminar posibles partículas adheridas sobre la superficie del mineral y ajustar los parámetros del microscopio. A continuación, se inyectó la solución rica en Cu²⁺ y se selló la celda para favorecer la evolución del sistema hacia el equilibrio. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente. La captura de las imágenes se realizó en "modo contacto" utilizando puntas de nitruro de silicio (Si₃N₄) (Veeco NP-S10) con una constante de fuerza nominal k = 0.06 – 0.58 N/m. El proceso de interacción se registró "in situ" mediante una captura sistemática de imágenes (señales de deflexión y altura) a intervalos de 50-60 s (5.0 Hz y 256 líneas de barrido).

RESULTADOS

La primera característica que se observa en la interacción de soluciones ricas en Cu²⁺ con superficies de calcita, independientemente del tipo de sal utilizada (cloruro, sulfato o nitrato) en la preparación de la solución, es una aceleración de la disolución, con la formación de un mayor número de pozos cuanto mayor es la concentración Cu²⁺ en la solución. Así, en contacto con agua, la velocidad de disolución a lo largo de la dirección [421] muestra valores que varían entre 1-3 nm/s, mientras que en contacto con soluciones que contienen Cu²⁺ alcanza valores entre 3 y 10 veces superiores dependiendo de la concentración de Cu²⁺ en la fase fluida. Además, la disolución de la superficie de la calcita se ve también afectada por la presencia del ion Cu²⁺ en el líquido. Así, la morfología romboédrica típica de los pozos de disolución de la calcita en agua destilada se modifica debido, por un lado, a la estabilización de los escalones agudos (detención de la disolución sobre este tipo de escalones) y, por otro lado, a la definición de una dirección de disolución preferente, apareciendo bordes paralelos a la dirección [421] que limitan los pozos, como se puede observar en la Fig. 1. La medida de este cambio morfológico se puede evidenciar

considerando la relación entre las diagonales de los pozos de disolución, es decir, [010]/[421], que pasa de aproximadamente 0.7 en agua desionizada a 2.0-3.0 en presencia de Cu^{2+} .

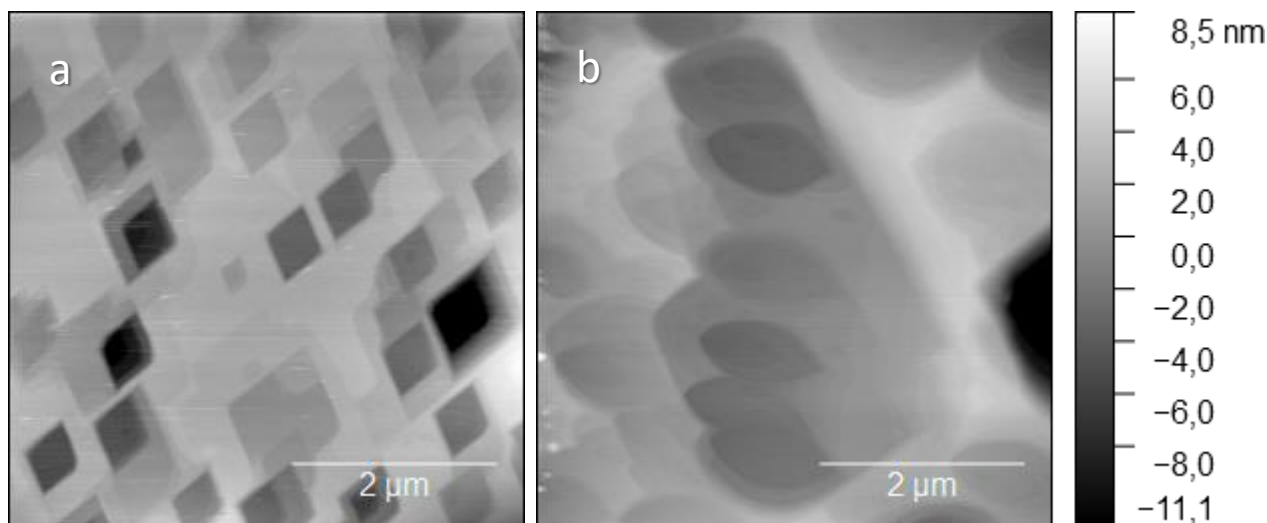


Fig 1. Imágenes de AFM de las morfologías típicas de disolución de la calcita en a) agua destilada y b) en presencia de una solución 2mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se puede concluir que la interacción de soluciones ricas en Cu^{2+} con las superficies de calcita resulta en 1) una aceleración de la disolución de la superficie mineral y 2) un cambio morfológico notorio en los pozos de disolución. El aumento de las tasas de disolución podría explicarse por el menor pH de las soluciones que contienen Cu^{2+} en comparación al agua pura. En cuanto al cambio morfológico observado en los pozos, este es el resultado de la adsorción local de Cu^{2+} en sitios específicos (Paquette & Reeder, 1995). De esta forma, los complejos de cobre se fijan fuertemente donde los escalones de calcita forman un ángulo agudo con la superficie (escalones negativos) evitando su disolución. Por otro lado, donde los escalones forman un ángulo obtuso con la superficie, el tiempo de residencia de estos complejos es despreciable, facilitando la disolución. En cuanto, al efecto del anión acompañante, este se puede considerar despreciable, ya que no se han observado cambios significativos en el patrón de la disolución de la calcita dependiendo de la sal de cobre empleada en la preparación de las soluciones.

REFERENCIAS

- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003): Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3351-3360.
- Paquette, J. & Reeder, J.R. (1995): Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1543-1552.
- Prieto, M., Cubillas, P., Fernández-González, A. (2003): Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3859.

Mn-oxides from Serra da Mina deposit: mineralogy and paragenetic sequence of crystallization

André Jorge Pinto (1*), Nuria Sánchez-Pastor (2), Raul Santos Jorge (3)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Geología. Universidad de Oviedo, 3300, Oviedo (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa, 1749-016, Lisboa (Portugal)

* corresponding author: jorge.andre@uniovi.es

Palabras clave: Óxidos de manganeso, Óxidos de hierro, enriquecimiento supergénico, Serra da Mina. **Key Words:** manganese oxides, iron oxides, supergene enrichment, Serra da Mina.

INTRODUCTION

Chemical equilibria and the relative stability of Fe-Mn phases are the main governing factors behind the mineralogical characteristics and elemental distribution of iron and manganese in supergene enrichment deposits. In the present work, we focus on the textural, mineralogical and chemical investigation of mineral associations, typical of the enriched zone of the vein-hosted Fe-Mn deposit of Serra da Mina, SW Portugal, by means of micro-Raman spectroscopy and electron microprobe analysis (EMPA). The coupling of such methods enabled both the identification of the main mineralogical components and their corresponding paragenetic sequence of crystallization.

GEOLOGICAL BACKGROUND

The Serra da Mina deposit outcrops in the westernmost part of the Iberian Pyrite Belt, within the Cercal-Odemira sector, and alongside other Fe and Mn mineralizations. According to previous surveys (Santos, 2020), the primary mineralization of this vein-hosted deposit consists of intergrown hematite and goethite, with minor amounts of pyrolusite, quartz and galena. Posterior tectonic events lead to a chemical remobilization of the latter associations, with the consequent formation of a secondary paragenesis of goethite, hematite, pyrolusite, cryptomelane, manganomelane, and quartz. The continuous chemical weathering of such mineralizations yielded intergrowths of goethite, pyrolusite, cryptomelane, coronadite, ramsdellite, manganomelane, quartz, and barite. The sample presently discussed originated from the latter ore zone, and contains all its typical paragenetic associations.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained from EMPA and Raman spectroscopic analysis revealed the presence of tabular goethite, $(\text{Fe}^{3+}_{1.30}, \text{Zn}^{2+}_{0.02})_{\Sigma=1.32} \text{O}_{1+x}\text{OH}_{1-2x}$, anhedral and drusy ramsdellite, $(\text{Mn}^{4+}_{0.80}, \text{Fe}^{3+}_{0.009}, \text{Al}^{3+}_{0.006})_{\Sigma=0.82}(\text{O}, \text{OH})_2$, cryptomelane, $(\text{K}^{+}_{0.44}, \text{Na}^{+}_{0.14}, \text{Ba}^{2+}_{0.03}, \text{Ca}^{2+}_{0.02}, \text{Mg}^{2+}_{0.006}, \text{Zn}^{2+}_{0.06})_{\Sigma=0.70}(\text{Mn}^{\text{total}}_{6.84}, \text{Al}^{3+}_{0.05}, \text{Fe}^{3+}_{0.17})_{\Sigma=7.06}(\text{O}, \text{OH})_{16}n\text{H}_2\text{O}$, and prismatic chalcophanite in geodes, $(\text{Zn}^{2+}_{0.6}, \text{Fe}^{2+}_{0.1}, \text{Mn}^{2+}_{0.4})_{\Sigma=1.11}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_7\cdot 2.82\text{H}_2\text{O}$. Manganite, MnOOH , was identified by petrographic and Raman spectroscopic means. The observed textural relationships indicate that manganite is production of the reaction between MnO_2 and Fe^{2+} , which also entails a decrease in pH , according to the following equation:

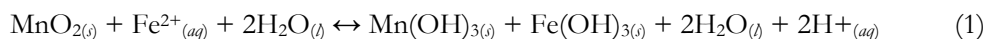


Fig. 1 displays the associations of drusy and prismatic Mn-oxide phases, growing in fractures and voids. The occurrence of ramsdellite lining fractures suggests an increase in Eh conditions, following the precipitation of manganite, since the former includes manganese in 4+ state exclusively. Our results reveal that a layer of drusy cryptomelane is also grown on top of ramsdellite, inwards towards the centre of fractures, forming cavities containing geodes of acicular chalcophanite crystals. Taking into consideration the oxidation state of Mn in the structure of each phase, these textures clearly suggest a progression from initially oxidative conditions, conducive

to the precipitation of Mn^{4+}O_2 , to a more reductive environment, favouring the crystallization of cryptomelane ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 0.16$).

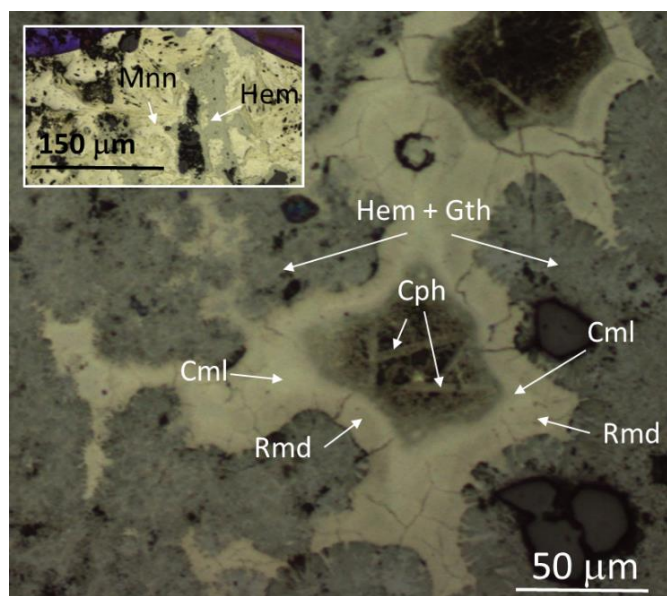


Fig 1. Plane-polarized reflected light micrograph of intergrown Mn and Fe-bearing oxides from the weathered zone of the Serra da Mina deposit. Rmd = Ramsdellite, Cml = Cryptomelane, Cph = Chalcophanite, Mnn = Manganite, Hem = Hematite, Gth = Goethite.

The growth of chalcophanite as prismatic, acicular crystals in geodes, suggests nucleation and growth from a static solution, within a confined space. The depletion of Mn in the aqueous solution, due to the previous formation of hollandite-group phases (ramsdellite and cryptomelane), may have favoured the precipitation of a Mn oxide poorer in manganese, such as chalcophanite. The ratio of Mn to tunnel-site cations is 7:1 in hollandite group oxides, dropping to 3:1 when considering the same ratio, but with respect to interlayer cations in layered Mn oxides, like chalcophanite.

REFERENCES

Santos, R. (2020): Caracterização Mineralógica, Petrográfica e Geoquímica das Mineralizações Ferro-Manganesíferas da Toca do Mocho/ Serra da Mina (Faixa Piritosa Ibérica). University of Lisbon, Faculty of Sciences, unpublished MSc. Thesis.

Characterization of the W ores at the Santa Comba mine, NW Spain.

Candela Pita Díaz (1*), Fernando Tornos (1), Elena Crespo Feo (2)

(1) Instituto de Geociencias (IGEO). UCM – CSIC, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: c.pita@csic.es

Palabras Clave: Endogranito, scheelita, wolframita, reemplazamiento. **Key Words:** Endogranite, scheelite, wolframite, microprobe, replacement.

INTRODUCTION

The NW of the Iberian Peninsula is characterized for hosting W-Sn deposits related to peraluminous variscan granites. One of them is the Santa Comba mine, located 45 km to the northwest of Santiago de Compostela, Spain. The mine is set in a poly-intrusive epizonal complex which fits the Endogranite-Stockscheider-Exogranite model (Nesen, 1979). This deposit features two types of mineralization containing cassiterite (SnO_2), wolframite (FeMnWO_3), and scheelite (CaWO_4): a low tonnage high-grade mineralization concentrated in the quartz vein system that crosscuts the whole complex, and high tonnage low-grade disseminated mineralization hosted in the youngest intrusion (endogranite). The disseminated mineralization is related to zones of pervasive high-temperature hydrothermal alteration and stockwork-like systems, sometimes sharing features with porphyry-like deposits. A unique feature of this deposit is that the disseminated ore is enriched in wolframite but from a certain depth becomes enriched in scheelite. In this study, we applied microprobe analysis (EPMA), Raman spectroscopy, and a textural study through the petrographic microscope to identify and examine the characteristics of each ore.

GEOLOGY OF SANTA COMBA

The intrusive complex of Santa Comba is a syn-kinematic granitoid complex where all of the intrusions show a penetrative N-S trending magmatic foliation. This intrusion like most variscan granitoids dates from around 330-285 My ago (Gutiérrez-Alonso et al., 2011). The complex is made up of 3 concentric intrusions and a quartz vein system. The outer intrusions are two barren two-mica porphyritic granites (exogranites), differentiated by the more prominent mica. The outermost granite has a high biotite concentration, whereas in the inner unit muscovite is the more prominent mica. The youngest unit of the complex is a leucocratic equigranular granite (endogranite) which contains the mineralization. Although all lithologies show some degree of hydrothermal alteration, this unit shows intense albitic and potassic alteration overprinted by a later phyllic alteration. It also includes large but scarce pods of greisen alteration of uncertain chronology. Apart from the absence of biotite, the most distinctive feature of the endogranite is the presence of a "stockscheider" that shapes its contact with the exogranite. Nesen (1979) described this pegmatitic texture as consisting primarily of large, up to 10 cm long, perthitic alkaline feldspar crystals that grow inwards to the youngest intrusion. Cuenin (1982) also differentiated between common endogranite (muscovite-rich) and tourmaline-rich endogranite. The latest structure that cuts through the whole complex is an N-S trending swarm of quartz veins with coarse-grained wolframite accompanied by cassiterite with small muscovite selvages.

RESULTS AND DISCUSSION

Scheelite and wolframite are the main tungsten ores in Santa Comba, each ore has two paragenesis depending on whether they are disseminated throughout the endogranite or located in veins. The disseminated wolframite, wf I, (Fig. 1a) is observed as large-sized slightly deformed crystals that seem to show association with the tourmaline-rich facies. The disseminated scheelite, sch I, (Fig. 1a) is considered an early-stage phase that forms small euhedral crystals showing signs of deformation such as undulant extinction and fractures, and hosts at least two generations of fluid inclusions. On the other hand, the wolframite found in veins, wf II, (Fig. 1a) has a highly variable grain size and often appears in veins with cassiterite and sulfides or as rims surrounding sch I crystals. The scheelite found in veins

sch II (Fig. 1a) is the youngest tungsten ore. This late-stage phase forms large anhedral crystals in contact with quartz and white mica and does not show signs of deformation.

Sch II is the most common scheelite, it often appears replacing wolframite along crystal edges and cracks or in veins with sulfides (mainly arsenopyrite). Sch I and wf I are only found as disseminated ore in the endogranite, while sch II and wf II can be found widespread throughout the whole complex but more commonly concentrated in veins. In previous studies, it was assumed that scheelite only occurred as a late-stage replacement for wolframite. However, the relationship between sch I and wf II indicates otherwise.

Raman spectroscopy was used to clearly differentiate the tungsten ores which are hard to identify under the petrographic microscope (Fig. 1b), especially when they are small size like the sch I crystals. Compositional differences obtained by EPMA between sch I and sch II are subtle but sch II appears to be more enriched in Fe and Mn (Table 1) which makes sense since it is often replacing wolframite. In wolframite there is a clear compositional difference, being the disseminated wolframite (wf I) Fe-rich, has a H/F (Hubnerite/Ferberite) ratio of ca. 52, while the wolframite found in veins and replacing scheelite (wf II) has a higher Mn concentration, H/F=63. This can be interpreted as related to an increase in the Mn/Fe ratio of the fluid during the later stages of the magmatic-hydrothermal evolution which would agree with the observations of Borrajo et al. (2022).

There is still much to learn about these types of deposits. The identification of the different tungsten ore types and their paragenesis conducted in this study may provide insight into the precipitation mechanisms responsible for the mineralization in future studies.

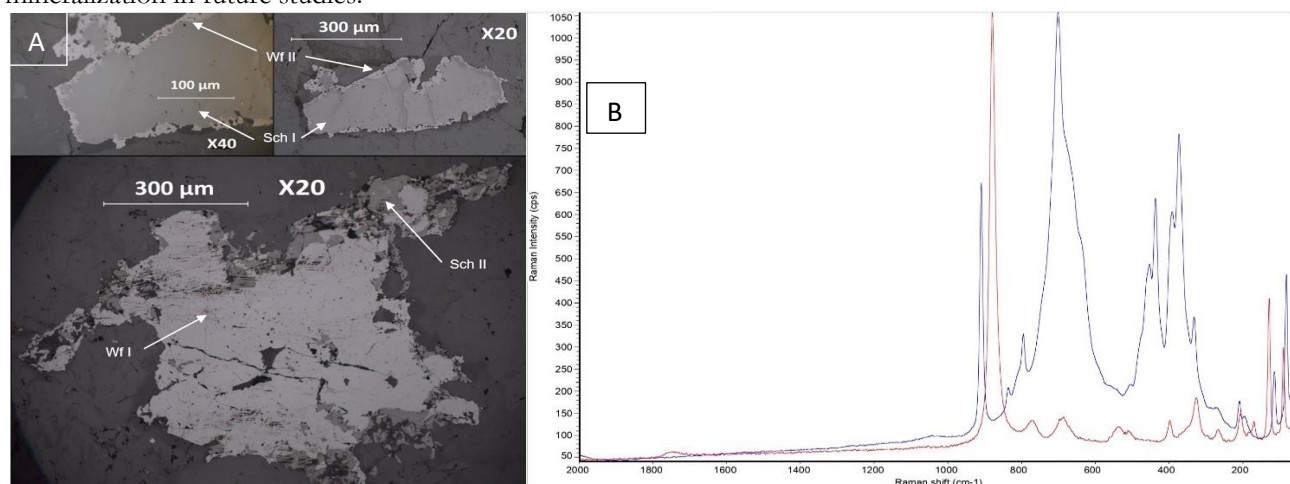


Fig 1. (a) Photographs of two different wolframite-scheelite grains through a reflected light microscope. (b) Raman spectra of wolframite (red) and scheelite (blue).

Element	FeO	MnO	CaO	NiO	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Ta ₂ O ₅	WO ₃	SnO ₂	Total
Wf I	13.34	11.77	0.02	0.00	0.77	0.07	0.16	72.89	0.02	99.03
Wf II	8.29	16.13	0.15	0.00	0.02	0.03	0.00	74.01	0.02	98.64
Sch I	0.02	0.00	21.09	0.00	0.02	0.00	0.00	77.98	0.00	99.11
Sch II	0.17	0.15	21.27	0.02	0.00	0.05	0.05	78.09	0.00	99.79

Table 1. Table of EPMA mean compositions of each tungsten ore.

REFERENCES

- Borrajo, I., Tornos, F., Boixet, L. (2022): Porphyry-like magmatic-hydrothermal W-(Sn) mineralization: Fontao and Santa Comba deposits (northwestern Spain). 22nd Biennial SGA Meeting Abstract volume.
- Cuenin, O. (1982): Interpretation des lèvres géologiques dans la mine de Santa-Comba Galice Espagne. Dissertation, University of Nancy.
- Gutiérrez-Alonso, G., Fernández-Suárez, J., Jeffries, T.E., Johnston, S.T., Pastor-Galán, D., Murphy, J.B., Gonzalo, J.C. (2011): Diachronous. post-orogenic magmatism within a developing orocline in Iberia, European Variscides. *Tectonics*, **30**, 1-17.
- Nesen, G. (1979): Les endogranites a stockscheider de Fontao et Santa Comba, Galice Espagne: un nouveau modele de gisement Sn-W en Galice. In: VI Reunión sobre la geología del NW de la Península Ibérica Oviedo 1979.

Diferenciación de tipos texturales de carnalita mediante métodos geoquímicos

Elisabet Playà (1*), Enrique Gómez-Rivas (1), Cristina Gaya (1)

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

* corresponding author: eplaya@ub.edu

Palabras Clave: Carnalita, Indicadores Geoquímicos, Microtextura orientada. **Key Words:** Carnallite, Geochemical Proxies, Oriented Microtexture.

INTRODUCCIÓN Y LOCALIZACIÓN GEOLÓGICA

La carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es un mineral que precipita en los últimos estadios de evaporación de agua marina a partir de salmueras altamente concentradas. La mina de Cabanasses (Súria, provincia de Barcelona) se ubica en la cuenca del Ebro y se encuentra en fase de explotación. De ella se extrae principalmente silvita (KCl) eocena, que puede estar acompañada de halita y/o carnalita. En la Unidad Potásica se han detectado diferentes tipologías de carnalita, clasificadas como “rojas” y “blancas” (según su coloración) (Fig. 1A). La presencia de carnalita “blanca”, cuya distribución es irregular, resulta en una diferencia de estabilidad de las galerías de la mina cuando se encuentra en niveles masivos. La diferenciación de estos dos tipos de carnalita a partir de los sondeos resulta difícil, debido a la baja recuperación de muestra. El objetivo de este trabajo consiste en proponer un conjunto de indicadores geoquímicos que permitan detectar la presencia de un tipo u otro de carnalita sin necesidad de disponer de grandes bloques de roca para poder estudiar su microestructura y otras propiedades.

METODOLOGÍA

Se han estudiado 12 muestras de roca de carnalita recogidas en la mina de la localidad de Súria (Iberpotash SA). Las muestras se empaquetaron con papel absorbente y plástico para evitar la degradación de la roca. Se obtuvieron 10g de cada muestra mediante fragmentación mecánica y molienda manual en un mortero de ágata, y parte del polvo resultante se disolvió en agua ultrapura (1,7g en 100mL de solución). Tras su filtrado y acidificación 1% HNO_3 , se analizaron los elementos solubilizados mediante ICP-OES (Mg, K, Sr, Ca, Na y S; Perkin Elmer Optima 8300), ICP-MS (Ba, Cs, Rb, Sr; Perkin Elmer Optima 8300) y HPLC (Br, Jasco con Columna IC-Pak Anion HR).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las carnalitas presentan una medida de grano grueso, relativamente homogénea, sugiriendo que o bien no ha habido procesos de fuerte reducción del tamaño de grano (milonitización) o que ha habido recristalización (dinámica o estática) después de la reducción del tamaño de grano. Las carnalitas “blancas” presentan zonas grandes con coloración blanquecina y otras zonas más rojas, mientras que las “rojas” tienden a presentar una mayor homogeneidad. Todas las muestras presentan una cierta orientación preferente de forma (“*shape preferred orientation*” – SPO) debido al estiramiento de los granos por deformación dúctil. La coloración diferencial (rojiza *versus* blanquecina) se debe a la mayor presencia de óxidos de hierro (magnetita, hematites) atrapados en los cristales de carnalita (Fernández, 2015).

Los elementos mayoritarios y minoritarios de las carnalitas muestran rangos de oscilación de 8,0-14,6% K, 4,7-8,5% Mg, 0,6-15,8% Na, 0,05-0,63% Ca y 0,07-0,9% S. Los análisis muestran diferencias entre los dos tipos de carnalita por lo que respecta a los contenidos en K, Mg y Na. Las carnalitas “rojas” presentan mayores contenidos en K y Mg que las carnalitas “blancas”, mientras que el Na muestra una tendencia inversa (Fig. 2). La mayor abundancia de Na puede ser debida a mayor presencia de halita acompañando a la carnalita. El S oscila entre 661-8932ppm, y es covariante con el Ca, que fluctúa entre 485 y 6293ppm. Esta relación sugiere la presencia de sulfatos como minerales acompañantes (anhidrita y/o polihalita), y no presenta ningún interés particular con el tipo de carnalita ni relación alguna con Na-Mg. Se descarta que el Ca y S estén predominantemente ligados a las inclusiones fluidas contenidas

en los cloruros, ya que estos elementos son extraídos masivamente de la salmuera en estadios anteriores de precipitación evaporítica.

Las concentraciones de los tres elementos relevantes son: 1449-2381ppm Br, 130-238ppm Rb, 189-420ppm Cs. El Br es uno de los elementos más interesantes en los cloruros, puesto que actúa como paleoindicador de salinidad, sustituyendo al Cl, pero con preferencia a mantenerse en solución y aumentar con la salinidad de la salmuera (Moretto, 1988, entre otros). Rb y Cs son cationes afines al K de la carnalita. Los valores de Br-Rb-Cs en los diferentes grupos de rocas de carnalita presentan una tendencia al enriquecimiento en las carnalitas “rojas” y, en contrapartida, un descenso en las carnalitas “blancas”. Los contenidos del resto de elementos minoritarios y traza son: 11-274ppm Sr y 242-1473 ppm Ba. Sr y Ba son covariantes con Ca-S, sugiriendo su presencia en los sulfatos acompañantes y no en los cloruros.

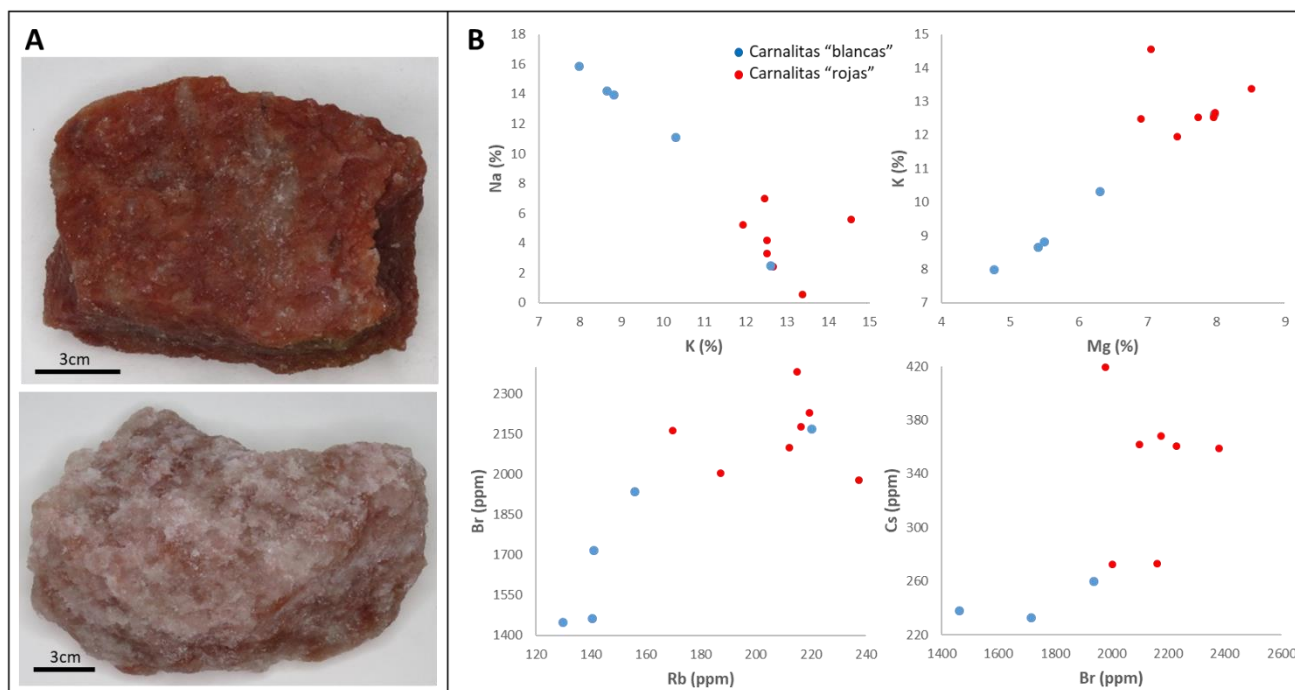


Fig 1. Fotografías (A) y composiciones geoquímicas (B) de los diferentes tipos de rocas de carnalita estudiadas (“blancas” y “rojas”).

CONCLUSIONES

Se constata que el análisis de K-Mg-Na y Br-Rb-Cs en carnalitas puede ser un indicador geoquímico de interés a la hora de diferenciar entre estos dos grupos de carnalitas (“blanca” y “roja”). Por el contrario, los elementos Ca-S-Sr-Ba no aportan información sobre los cloruros, ya que se relacionan con la presencia de sulfatos. Las carnalitas de mayor coloración rojiza muestran mayores concentraciones de Mg, K, Br, Rb y Cs, y menores contenidos en Na, mientras que las carnalitas más blanquecinas tienen tendencias inversas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los proyectos del MCIN/AEI PID2020-118999GB-I00, PID2021-122467NB-C22 y RyC-2018-026335-I, y al Grupo Consolidado de Investigación “Geología Sedimentaria” (2021 SGR 00349) la financiación de este estudio, así como a la empresa Iberpotash S.A. por la financiación y acceso a las muestras estudiadas.

REFERENCIAS

- Fernández, H. (2015): Viabilidad de explotación de rocas de carnalita para la extracción de elementos minoritarios. Trabajo de Fin de Máster, Universitat de Barcelona. 25 p.
- Moretto R. (1988): Observations on the incorporation of trace elements in halite of Oligocene salt beds, Bourg-en-Bresse Basin, France. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **52**, 2809-2814.

Interpretación de los contenidos en elementos minoritarios en la sal de mesa mediante FRX

Elisabet Playà (1*), Enric Juanmartí (1), Cristina Gaya (1), Irene Cantarero (1), Anna Travé (1), Vinyet Baqués (1), Maite Romero (2), Rubén Martínez (2)

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

(2) Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona. Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (España)

* corresponding author: eplaya@ub.edu

Palabras Clave: Sal de Mesa, Fluorescencia de rayos X (FRX), Inclusiones Fluidas, Elementos Minoritarios. **Key Words:** Table Salt, X-Ray Fluorescence (XRF), Fluid Inclusions, Minor Elements.

INTRODUCCIÓN

La sal de mesa es el único mineral comestible que se consume diariamente. El interés por este producto ha crecido en las últimas décadas en la cultura gastronómica, presentándose como un producto gourmet, muy apreciado en la alta cocina. Existe numerosa bibliografía sobre la composición química de la sal de mesa, siendo la fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) las técnicas analíticas más habitualmente usadas para su análisis químico (Drake & Drake, 2011, Sainz-López et al., 2019; entre otros). Sin embargo, se ha prestado poca atención a la distribución de estos elementos dentro de la sal comercial. En este trabajo se presenta una valoración de la adecuación del método analítico de FRX para el análisis de los elementos minoritarios de diferentes sales de mesa y se analiza la distribución de estos elementos dentro de los cristales de sal.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se han procesado 15 sales comerciales envasadas. Las sales se han seleccionado buscando el mínimo procesado industrial de las mismas y evitando, por ejemplo, procesos de refinado, aromatización, limpieza, etc. Las muestras se han analizado por duplicado, siguiendo dos protocolos de preparación: molienda convencional y molienda en una matriz de etanol. Este segundo protocolo permite eliminar las inclusiones fluidas en el alcohol, y recuperar la halita sólida libre de inclusiones fluidas (Moretto, 1988). Los productos en polvo han sido analizados mediante FRX (espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitud de onda en condiciones estándar) después de realizar dos pastillas de polvo prensado para cada muestra (en seco y en alcohol). Las rectas de calibrado se han construido a partir de patrones específicos realizados con una matriz de NaCl suprapuro y adición de KCl-CaCO₃ (patrones combinados K-Ca), SrCl-Fe₂O₃ (patrones combinados Sr-Fe), MgO (patrón Mg) y BrK (patrón Br).

INTEGRACIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Validación del método analítico: FRX

Las concentraciones obtenidas para los diferentes elementos minoritarios analizados se presentan en la Tabla 1. Las desviaciones estándar promedio para cada elemento (calculadas entre las dos pastillas representativas de cada muestra) son diversas según el elemento, siendo adecuadas para el Sr-Br e inadecuadas para Mg, K, Ca y Fe, con una amplia dispersión de resultados para la misma muestra. Esta diversidad de resultados puede interpretarse debido a: a) heterogeneidad de la muestra; o, b) importante efecto de la matriz (absorción de la radiación emitida por parte de la propia muestra). Las muestras se han homogeneizado durante la molienda, partiendo de unos 25g de halita inicial. Además, la heterogeneidad de la muestra, de ser éste el factor, se reflejaría en una dispersión de valores para todos los elementos analizados y para todos los duplicados, incluyendo Br y Sr. El efecto de presencia o no de inclusiones fluidas (comparación de resultados entre molienda en seco y en etanol) se correlaciona en algunos elementos con una mayor dispersión de los valores. Por el contrario, se muestra una relación inversa entre el número atómico (Z) y la desviación estándar, sin considerar el Fe, lo cual pone de manifiesto el importante efecto de absorción por parte de la propia matriz en esta tipología de muestras y se valora que éste es el factor principal de la

dispersión de resultados. Los patrones no presentan tal variabilidad, con desviaciones estándar aceptables; los patrones son sintéticos, a partir de mezclas puras de reactivos que no contienen elementos que se interfieren, por lo que la matriz es mucho más sencilla, conteniendo NaCl ultrapuro y el reactivo correspondiente al elemento (o elementos) a analizar. Con los resultados presentados se pone de manifiesto que la FRX es solo viable para Sr y Br, pero no para los elementos más ligeros (Mg, K, Ca), lo cual no permite prescindir de otras técnicas complementarias para realizar análisis completos de los elementos minoritarios (ICP-OES).

Presencia de inclusiones fluidas en las sales de mesa y composición química

Los valores de Br y Mg obtenidos en las sales molidas en seco revelan una tendencia a ser mayores que en las sales molidas en etanol, mientras que Sr y Ca se presentan similares. Si bien queda claro que la técnica de FRX no es la mejor opción para analizar Mg (o Ca), la tendencia paralela entre Br y Mg sugiere que los datos sí que pueden ser considerados aptos para análisis semicuantitativos. Br y Mg son dos elementos con comportamiento similar durante la evaporación y precipitación de evaporitas, con tendencia a acumularse en la salmuera hasta estadios de alta salinidad. El Br puede sustituir parcialmente al Cl en la red cristalina de la halita, pero mayoritariamente se mantiene en solución y, por lo tanto, abundante en las inclusiones fluidas atrapadas en la halita. El Mg puede precipitar en sulfatos, pero también se mantiene en solución hasta la precipitación de las sales K-Mg, en los últimos estadios evaporíticos (no correspondientes a la precipitación de la halita en las salinas antrópicas). Por consiguiente, el descenso de Mg-Br (junto con el descenso de las desviaciones estándar promedio) en la sal molida en alcohol respecto a la molienda en seco revela la abundancia de inclusiones fluidas en las sales de mesa.

Por el contrario, Ca y Sr no varían sustancialmente en los dos tipos de molienda, sugiriendo que estos elementos se encuentran principalmente en fase sólida, en forma de minerales acompañantes a la halita (carbonatos y/o sulfatos, que incluyen Ca como elemento mayoritario y que parcialmente es sustituido por Sr).

El Fe muestra valores anómalos y dispersos, sin tendencia clara, sugiriendo que se encuentra en minerales de pequeñas dimensiones dispersos entre la matriz de halita, siendo casi imposible su completa homogeneización.

El K muestra grandes oscilaciones de las desviaciones estándar y ninguna tendencia clara.

	Molienda en seco			Molienda en etanol		
	ppm promedio	SD	CV (%)	ppm promedio	SD	CV (%)
Mg	832,2	139,9	16,8	314,6	49,2	15,7
K	1982,9	154,0	7,8	1985,4	164,2	8,3
Ca	1368,7	60,5	4,4	1405,3	35,3	2,5
Fe	64,5	58,5	90,8	146,1	134,0	91,7
Br	87,7	1,8	2,0	38,0	0,8	2,0
Sr	65,2	0,5	0,8	61,2	0,9	1,5

Tabla 1. Concentraciones promedio en ppm (mg/kg) de Mg, Ca, Fe, Br y Sr de 15 muestras de sal de mesa y desviaciones estándar, según si se ha realizado una molienda en seco (incluyen las inclusiones fluidas) o en etanol (sal libre de inclusiones fluidas). SD: Desviación estándar. CV: Coeficiente de variación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los proyectos del MCIN/AEI, DGICYT PID2021-122467NB-C22, PID2020-118999GB-I00 y Grupo Consolidado de Investigación de “Geología Sedimentaria” (2021 SGR 00349) por el soporte económico.

REFERENCIAS

- Drake, S.L. & Drake, M.A. (2011): Comparison of salty taste and time intensity of sea and land salts from around the world. *J. Sens. Stud.*, **26**, 25–34.
- Moretto R. (1988): Observations on the incorporation of trace elements in halite of Oligocene salt beds, Bourg-en-Bresse Basin, France. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **52**, 2809-2814.
- Sainz-López, N., Boski, T., Sampath, D. M. R. (2019): Fleur de Sel Composition and Production: Analysis and Numerical Simulation in an Artisanal Saltern. *J. Coas. Res.*, **35**, 1200–1214.

Mezclas de residuos con bentonita para impermeabilizar vertederos

Mercedes Regadío (1*), Javier Navarro (1), José Manuel Moreno-Maroto (1), Jaime Cuevas (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

* corresponding author: mercedes.regadio@uam.es

Palabras Clave: Barreras, Vertederos, Residuos, Bentonita. **Key Words:** Barriers, Landfills, Waste, Bentonite.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, las políticas se centran en la transición a una economía circular a través de la prevención, reducción y gestión adecuada de residuos (European Commission, 2020). Por tanto, es necesario la valorización de residuos para minimizar tanto la pérdida de recursos en forma de materiales y energía, como los impactos negativos asociados. En este trabajo se han estudiado las propiedades de dos tipos de residuos para su posible aplicación en barreras minerales de sellado de vertederos: áridos finos mixtos (AFM) que son rechazo de plantas de tratamiento de residuos de construcción y demolición, y caucho de neumáticos usados (CNU), tanto granulado como mezclado con textil, que se origina en plantas de tratamiento de neumáticos fuera de uso. Estos residuos se producen en grandes cantidades y son difíciles de recolocar en el mercado. Después del tratamiento para su reutilización o reciclaje, los AFM suelen acabar en vertedero debido a su baja aceptación como áridos reciclados, al tener un tamaño fino de partícula y una composición altamente heterogénea mientras que el CNU se acumula en la planta debido a una generación mayor que la demanda. Un posible uso de estos residuos en grandes cantidades es en la construcción y estabilización de barreras minerales de sellado de vertederos. Añadiendo cantidades pequeñas de bentonita (entre 7 – 10% para arenas, según Eid et al., 2009) aumentaríamos su poder de impermeabilización, evitando que los contaminantes salgan al exterior. El objetivo de este trabajo es estudiar las características de AFM y CNU como materiales no peligrosos para construir rellenos y revestimientos de vertederos, usando <7% de bentonita.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los AFM estudiados proceden del proceso de producción de áridos reciclados a partir de “residuos mixtos” (i.e., sin segregación en origen) de construcción y demolición de una planta de Colmenar Viejo (Madrid). Se tomaron ≈ 30 kg de la fracción más fina (≤ 2 mm) al ser los áridos que más difícilmente se valorizan y que con frecuencia acaban en vertederos. El CNU procede de una planta de tratamiento de neumáticos fuera de uso situada en Chiloeches (Castilla la Mancha) y de este se examinaron dos muestras, un granulado (CNUg) formado por polvo de caucho de neumático de $\leq 0,8$ mm y el rechazo del tratamiento (CNUr) formado por la mezcla de caucho y textil de neumático que no logró separarse. La bentonita comercial empleada como aditivo (blanquecina y pulverulenta), es de tipo Wyoming con Na en el espacio interlamina y, por tanto, gran capacidad de absorción de agua. Por último, se ha empleado una arena comercial como árido de referencia (CEN-NORMSAND-DIN-EN196-1) para comparar con los resultados obtenidos con los AFM.

Los ensayos de conformidad para comprobar si los AFM y CNU liberarían en contacto con agua elementos nocivos, se hicieron conforme a la norma UNE-EN 12457-1:2003, adaptando el tiempo del ensayo a las velocidades de rotación de los equipos (3600 revoluciones en 2,5 y 4,5 h; en vez de 6 h). En la fase acuosa extraída ($S/L = 1/2$) se ha medido el pH, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, carbono orgánico, aniones (7) y metales disueltos (12). La composición de C, H, N y S se ha cuantificado en 1 mg de material (a partir de ≈ 4000 mg molidos en molino de bolas) por análisis químico elemental. El contenido de humedad, materia orgánica, y diversas fases que incluyen sulfuros, sulfatos, minerales hidroxilados y fases carbonatadas se determinó por termogravimetría en 5-10 mg de material molido, calentando de 25 a 1000°C a 20°C/min bajo atmósfera de N₂. La composición mineralógica semicuantitativa se ha llevado a cabo en muestras de polvo aleatorio (después de moler hasta 1-3 μ m) por difracción de rayos X en combinación con los resultados de CHNS, termogravimétricos y de las fases acuosas extraídas. Para la granulometría se usó un tamizador eléctrico separando las fracciones de 0,063, 0,125, 0,250, 0,5, 1, y 2 mm a partir de 1 kg de AFM. La consistencia se ha estudiado en muestras de AFM y de arena de referencia, después de añadirles

un 5% de bentonita. El índice de plasticidad (IP) se determinó calculando las humedades de límite líquido (LL) y límite plástico (LP) según la UNE-EN ISO 17892-12 (2019). La caracterización a nivel molecular de las muestras de CNU se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR siglas en inglés) detectándose los movimientos vibracionales de los grupos moleculares presentes y comparando los espectros de absorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los AFM están formados mayoritariamente por calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y, minoritariamente por halita (NaCl) y filosilicatos. Las réplicas dieron los mismos minerales y sólo se observaron diferencias en algunas intensidades de los picos de los difractogramas. También se midió la composición mineralógica separadamente en fracciones de distinto tamaño. Excepto la aparición de hematitas (Fe_2O_3) en las partículas más finas ($<0,25$ mm, 27% de los AFM), los resultados no variaron respecto a la muestra original no seccionada por tamaños. Los AFM tienen tamaño de partícula ≤ 2 mm (arena media - gruesa), con granulometría bien graduada (alta compacidad y densidad relativa) (D60/D10 entre 7 y 16) y un 90% de partículas de $<1,360 \pm 0,156$ mm (D90), un 50% de partículas de $<0,575 \pm 0,035$ mm (D50), y un 10% de partículas de $<0,075 \pm 0,035$ mm (D10). Por otro lado, el CNU se compone de compuestos orgánicos ($\approx 20\%$) y sulfuros (40% en CNU_g, y 50% en CNU_r). Éstos presentan gran cantidad de enlaces C-H y C=C (probablemente estireno-butadieno sea el principal componente), junto con enlaces ésteres, enlaces de compuestos aromáticos, enlaces con azufre y compuestos órgano-sulfurados, y enlaces N-nitroso difenil amina (compuestos órgano-sulfurados como acelerantes, azufre como vulcanizante o el N-nitroso difenil amina como retardante). La parte blanca textil se identificó al 95% de certidumbre como poliéster, específicamente PET. El CNU posee un contenido en C, H, N y S mucho mayor que los AFM (≈ 30 veces más) y, además, con una concentración bastante constante, en la que el S supera al N ($76,53 \pm 7,03$, $6,85 \pm 0,47$, $0,52 \pm 0,13$ y $1,60 \pm 0,42\%$ de C, H, N y S). En cambio, los AFM tienen una composición de C, H, N, S más variable y heterogénea ($2,59 \pm 0,44$, $0,38 \pm 0,10$, $0,09 \pm 0,03$ y $0,05 \pm 0,03\%$).

Los ensayos de conformidad revelan que los AFM y el CNU cumplen con la mayoría de los límites de lixiviación de la Decisión Europea 2003/33/CE para poder considerarse como materiales inertes o no peligrosos. En el caso de los AFM (pH $9,18 \pm 0,91$) se disuelven muchos sólidos (2967 ± 75 mg/kg), especialmente sulfato (3331 ± 295 mg/kg), debido a la calcita y el yeso. De los 18 parámetros medidos (12 metales), sólo el Cd y el Sb han superado los límites de lixiviación (x5 y x4 veces) con $3,14 \pm 0,40$ y $1,33 \pm 0,35$ mg/kg, respectivamente. En cuanto al CNU (pH $7,94 \pm 0,05$) es un material muy poco soluble (369 ± 45 mg/kg sólidos totales disueltos), liberándose también compuestos orgánicos (tres picos en los cromatogramas de aniones en los tiempos de retención 7,0, 7,7 y 8,3 min). Sólo el carbono orgánico total sólido ha superado la concentración máxima permitida (x15 veces) con 760000 mg/kg, y se han disuelto notables, pero admisibles, cantidades de Zn y C ($7,09 \pm 3,26$ y 269 ± 26 mg/kg). La consistencia de AFM con 5% de bentonita fue parecida a la de su homóloga arena de referencia (plasticidad intermedia), aunque con una textura más cercana a la arcillosa. Las mezclas de AFM (LL = $37,8 \pm 0,6$; IP = $10,8 \pm 4,9$) cumplieron con la recomendación para revestimientos de tener un LL entre 20 y 90, y un IP entre 10 y 65 (de Souza-Correia, et al 2020) (IP óptimo ≈ 25).

CONCLUSIONES

Para usar AFM y CNU con $<7\%$ en bentonita como barreras minerales, deben tenerse en cuenta aspectos de peligrosidad, consistencia y permeabilidad. La peligrosidad de los AFM depende de la solubilización de cadmio y antimonio, mientras que la del CNU supera los límites establecidos para el carbono orgánico. La consistencia de AFM/bentonita muestra resultados dentro de los aconsejables en la construcción de barreras minerales que se compactan para la impermeabilización de vertederos. Esta podría ser una posible salida para los AFM a examinar.

REFERENCIAS

- Eid, M.M., Abdelrahman, M. T., Abdel-Aal, F. M. B. (2009): Sand bentonite mixture as secondary liners in landfills. Proc. 17th Int. Conf. on Soil Mechanics & Geotech. Eng. M. Hamza et al. (Eds.). 225–228.
- European Commission (2020): Communication to the European Parliament. A new Circular Economy Action Plan (CEAP) for a cleaner and more competitive Europe. COM/2020/98 final (its Annex has a draft 'v1' from 2022).
- de Souza-Correia, N., Silva Caldas, R.C., Oluremi, J.R. (2020): Feasibility of using CDW fine fraction and bentonite mixtures as alternative landfill barrier material. J. Mater. Cycles Waste Manag., **22(6)**, 1877-1886.

Agarose gel as an alternative crystallization medium for synthetic mineral phases. The case of sampleite ($\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

J. Javier Rey-Samper (1⁺), Yuliia Fatych (2⁺) César Menor-Salván (2,3*)

(1) Departamento de Evolución Molecular. Centro de Astrobiología, 28850, Ajalvir (España)

(2) Departamento de Biología de Sistemas. Universidad de Alcalá, 28805, Alcalá de Henares (España)

(3) NSF-NASA Center for Chemical Evolution. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Institute of Technology, GA 30332, Atlanta (USA)

* corresponding author: cesar.menor@uah.es

+ contributed equally

Palabras Clave: Sampleíta, Agarosa, Cristalización en gel. **Key Words:** Sampleite, Agarose, Crystallization, gel growth.

INTRODUCTION

The growth of single crystals in gel matrix by controlled diffusion is a useful tool for mineralogical and chemical research since the first observations by Liesegang in 1896 (Liesegang, 1896). Crystallization in gel allows for minimizing precipitation, controlling crystal habits and size, and it is useful to obtain phases that are difficult to crystallize or whose well-developed crystals possess singular properties applicable to the development of new technologies (Partel & Venkateswara, 1982). An example is the case of copper minerals of the lavendulan group and structurally similar compounds. These are polynuclear copper coordination compounds and have interest in materials science (Lambert et al., 1978; Zhu et al., 2012; Haldar et al., 2017; Antonov, 2020). Due to its scarcity, the synthetic analogues of these phases are problematic regarding its applications, or even their proper mineralogical descriptions. Thus, the synthetic analogues are relevant for its bulk synthesis. In this work, we propose an easy and inexpensive methodology for crystal growth, using agarose gel for the synthesis of the lavendulan group mineral sampleite ($\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

METHODS

Ultrapure-grade agarose gel (NZYTech) in water (0.5 %) was used as medium for crystal growth. The gel was prepared by boiling a mixture of agarose and water, pouring it into a U-shaped test tube, and allowing it to solidify at room temperature.

A solution containing 0.4 M sodium phosphate and 0.1 M anhydrous sodium sulfate was added to one end of the test tube, while a solution containing 9 mmol of copper acetate and 2 mmol of calcium chloride in 20 mL of water was added to the other end. The tube was sealed, and the reactants were allowed to diffuse through the gel for two months. Afterward, the agarose gel was melted by heating it in a household microwave oven and the crystals were recovered by filtration through a Büchner funnel (Fig 1).

The crystals were analyzed using Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), and X-ray diffraction (XRD). For Raman analysis, a B&W Tek Cleanlaze microscope with a GlacierX CCD of 2048 pixels cooled by a Peltier cell was used, with excitation at 532 nm. SEM-EDS was performed at the Unidad de Técnicas Geológicas at Universidad Complutense de Madrid (UCM) using a JEOL JSM-820 electron microscope equipped with an EDS system for chemical composition determination during SEM observations. DRX analysis was carried out using a BRUKER D8 Advance with a copper tube as an X-ray source and a SOL-X detector. The data was preprocessed using DIFFRACplus software.

RESULTS AND DISCUSSION

About 120 mg of crystals were recovered after experiment. Its analysis by Raman and SEM-EDS spectroscopy identified it as sampleite. (empirical formula obtained with EDS) (Fig.2). The phase identity was confirmed by XRD.

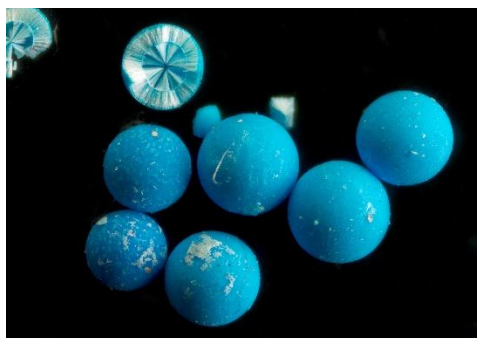


Fig 1. Sampleite spherules obtained in agarose-gel crystallization. Field of view: 4mm.

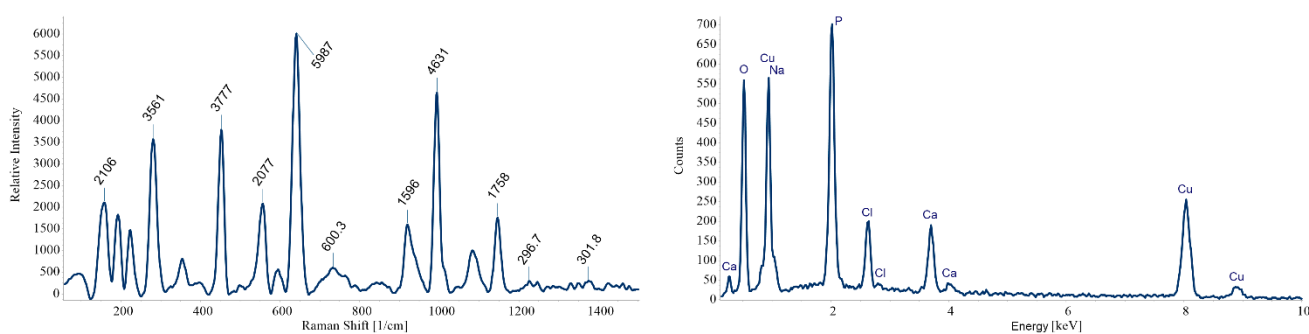


Fig 2. Raman spectrum of grown sampleite (left) and EDS spectrum (right)

The sampleite appears as light blue spherules, ranging in size from 0.15 to 0.25 mm, and forming botryoidal growths. The spherules are composed of radial aggregates and rosettes of very thin lath-like and micaceous plates, which is consistent with its natural occurrence. The spherules crystallize in the gel, forming Liesegang rings, a pattern of periodic growth. No other phosphate phases were identified in the experiment. Sampleite was formed in a pH range between 3 and 7, with the larger and more abundant crystals formed at pH 4-5.

The crystallization of sampleite in agarose gel is inexpensive and straightforward. The recovery of crystals from the gel is easier than with classic silica gel, and it allows for the production of purer phases, although it does take longer. In addition to allowing for the efficient production of pure mineral phases, crystal growth in agarose gel is an ideal medium for studying growth conditions such as pH and reactant concentration, which can be easily modulated, allowing for the modeling of mineral growth.

REFERENCES

- Antonov, A.A. (2020): Magnetic properties of synthetic analogs of copper phosphates arsenates having natural prototypes: sampleite, lavendulan, epifanovite, andirobertsite. *Fundam. Probl. Sovrem. Materialoved.*, **17(4)**, 473–477.
- Antonov, A.A. & Nikolaev, A.I. (2022): Production of analogs of the rare minerals Sampleite and Lavendulan as potential functional materials. *Theor. Found. Chem. Eng.*, **56**, 541–544
- Haldar, S., Vijaykumar, G., Carrella, L., Batha, S., Musie, G.T., Bera, M., (2017): Inorganic phosphate and arsenate within new tetranuclear copper and zinc complexes: syntheses, crystal structures, magnetic, electrochemical, and thermal studies. *ACS Omega*, **2(4)**, 1535–1549.
- Zhu, H.L., Jin, L., Cheng, D.Y., Zheng, Y.Q. (2012): Synthesis, structure and magnetic properties of phosphate-bridged polynuclear copper(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, **388**, 37–45.
- Lambert, S.L., Felthouse, T.L., Hendrickson, D.N. (1978): Magnetic properties of phosphate-bridged copper (II) dimer, *Inorg. Chim. Acta*, **29**, 223–224.
- Liesegang, R.E. (1896): *Chemische Fernwirkung* Noch Sep. Von. V Dusseldorf, Verlag Von Ed. Le Segang. *Phot Archiv.*, **21**, 221
- Patel, A.R. & Venkateswara Rao, A. (1982): 'Crystal growth in gel media', *Bulletin of Materials Science*, **4(5)**, 527–548. DOI: 10.1007/BF02824961.

From biomorphs to euhedral galena, evidences of diagenetic processes in the Las Cruces deposit.

J. Javier Rey-Samper (1*), Fernando Tornos (2), César Menor-Salván (3)

(1) Centro de Astrobiología. CSIC-INTA, 28850 Torrejón de Ardoz (España)

(2) Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28040, Madrid (España)

(3) Departamento de Biología de Sistemas. Universidad de Alcalá, 28801 Alcalá de Henares (España)

* corresponding author: jj.r.samper@csic.es

Palabras Clave: Biomorfo, Diagénesis, Galena. **Key Words:** Biomorph, Diagenesis, Galena.

INTRODUCTION

Las Cruces is a volcanogenic massive sulphide deposit located in the easternmost Iberian Pyrite Belt. The deposit is situated in the Guadalquivir Basin, beneath Miocene sediments, within a zone of major block compartmentalization controlled by large ENE-WSW Alpine faults. The deposit is composed of a large lens of massive sulphides, dominated by pyrite, with smaller amounts of sphalerite, galena, chalcopyrite and tetrahedrite-tennantite (Blake, 2008; Knight, 2000).

The deposit was isolated from the surface by a layer of sedimentary breccia and sandstone (up to 20 m thick) and overlain by c.a. 150 m of Messinian marl. This changed the conditions of what was a standard VMS deposit. The interaction between water circulating through the aquifers and the gossan cap led to the formation of a set of unusual rocks: the red rock dominated by siderite with traces of anglesite-cerussite and jarosite, and the black rock composed of iron sulphides, galena and calcite with abundant accessory phases including silver, mercury and lead sulphides as well as sulphosalts, cinnabar and gold (Blake 2008; Menor-Salván, 2011; Yesares et al. 2014; Tornos et al. 2017).

There are also several evidences of alteration processes, like the intense argillic alteration beneath the gossan, or the pervasive silicification in the red and black rocks. While the argillic alteration has been dated in 10-11 Ma and is interpreted as related to the supergene alteration, the silicification processes are controlled by Alpine faults and therefore have affected the secondary minerals (Tornos et al. 2017).

Maybe the most interesting feature of the deposit is the presence of biomorphs in the black rock (Tornos et al. 2014) along with microbial communities still alive nowadays (Tornos et al., 2019), and related with the secondary minerals.

In this work, a study of these biomorphs is presented with special attention to textures and fabric.

METHODS

Samples were taken from the Black rock outcropping in the open pit at the Las Cruces mine. A rock hammer was used to extract them. Polished sections were prepared to look for the presence of biomorphs and, once located, SEM probes were prepared from those same rocks.

XRD analysis was performed in a BRUKER D8 Advance with a SOL-X detector. Data was preprocessed with DIFFRACplus software and processed with Spectragryph software.

Scanning Electron Microscopy (SEM) was carried out by means of a JEOL JSM-820 electron microscope at the CAI of Geological Techniques (Complutense University of Madrid) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) system for determination of chemical composition during SEM observations.

RESULTS AND DISCUSSION

Biomorphs analysed are rod-shaped forms, of 0.5 μm to 1 μm wide and 2 μm to 8 μm long, with an outer crust of Pb sulfide. They are always found coating oxides (hematite or goethite) or siderite-calcite as several piling layers of continuous mats.

In several zones, it has been observed a tendency of the rods to organize, changing towards an idiomorphic euhedral crystal shape (Fig.1). This is likely the consequence of the interaction of the biomorphs to diagenetic alterations. The process should have partially recrystallized the Pb sulfides allowing them to change into more cubic shapes. Indeed, evidence of recrystallization is limited to some samples, and in those samples there is a tendency from parts full of unbounded rods towards almost perfectly reticular structures, something that could be related to an sparse diagenetic process driven by the waters controlled by Alpine faults, similar to those described by (Tornos et al. 2017).

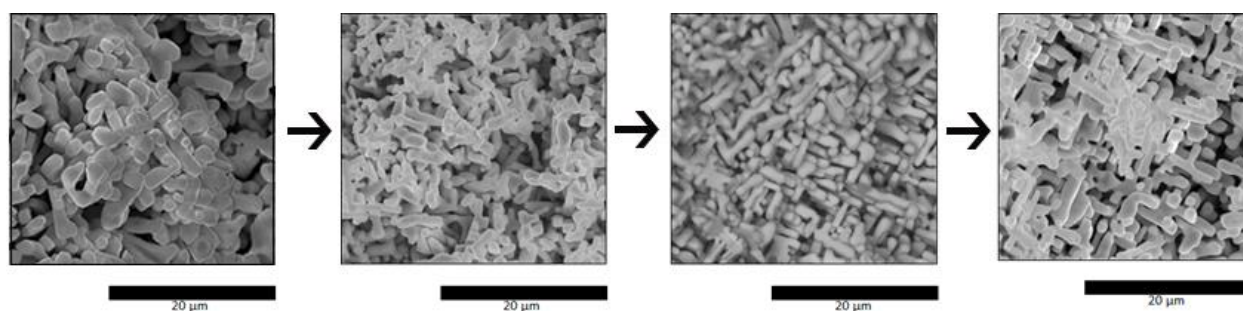


Fig 1. SEM images of the evolution of the rod-biomorphs towards euhedral crystals of galena. From left (initial stage) to right (final stage).

REFERENCIAS

- Blake C (2008): The mineralogical characterization and interpretation of a precious metal-bearing fossil gossan, Las Cruces, Spain. Ph D Thesis, Cardiff University.
- Knight, F.C. (2000): The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces deposit, Spain. Ph D Thesis, University of Wales.
- Menor-Salván, C. (2011): Minerales de plata de la mina “Las Cruces”, Gerena (Sevilla, España). *Revista digital de Mineralogía Topográfica Ibérica*, **59-69**. ISSN 2171-7788
- Tornos, F., Velasco, F., Menor-Salván, C., Delgado, A., Slack, J.F., Escobar, J.M. (2014): Formation of recent Pb-Ag-Au mineralization by potential sub-surface microbial activity. *Nature Communications*, **5(1)**, 4600.
- Tornos, F., Velasco, F., Slack, J.F., Delgado, A., Gomez-Miguel, N., Escobar, J. M., Gomez, C. (2017): The high-grade Las Cruces copper deposit, Spain: a product of secondary enrichment in an evolving basin. *Mineralium Deposita*, **52**, 1-34.
- Tornos, F., Oggerin, M., de los Ríos, A., Rodríguez, N., Amils, R., Sanz, J. L., ... Slack, J.F. (2019): Do microbes control the formation of giant copper deposits?. *Geology*, **47(2)**, 143-146.
- Yesares, L., Sáez, R., Nieto, J.M., de Almodóvar, G.R., Cooper, S. (2014): Supergene enrichment of precious metals by natural amalgamation in the Las Cruces weathering profile (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Ore Geology Reviews*, **58**, 14-26.

Geoquímica del perfil de precipitación en una planta de tratamiento pasivo para drenaje ácido de mina

Ainara Rodrigo (1*), Rafael León (1), José Miguel Nieto (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: ainara.rodrigo241@alu.uhu.es

Palabras Clave: Faja Pirítica Ibérica, Drenaje ácido de mina, Tratamiento pasivo, Materias primas críticas, Revalorización.

Key Words: Iberian Pyrite Belt, Acid mine drainage, Passive treatment, Critical raw materials, Valorization.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una de las provincias metalogénicas con mayor concentración de depósitos de sulfuros masivos polimetálicos del mundo. Tras más de 4500 años de explotación minera casi continua, el cese y abandono de la misma ha dado lugar a grandes volúmenes de residuos mineros en forma de escombreras, balsas de lodos, etc., además de otros focos de contaminación tales como cortas y galerías inundadas. En estos sistemas contaminantes, la exposición de los sulfuros (predominantemente pirita) a los agentes atmosféricos produce la oxidación y acidificación del medio, así como la liberación por lixiviado de grandes cantidades de sulfatos, metales y metaloides (Moses et al., 1987). Este proceso recibe el nombre de drenaje ácido de mina (AMD). Para luchar contra los efectos de esta severa contaminación, durante los últimos años se han puesto en marcha numerosas técnicas de tratamiento, de las cuales aquella que ha resultado ser más viable y efectiva en la FPI es el tratamiento pasivo de tipo DAS (Sustrato Alcalino Disperso). Este ha permitido la eliminación de una gran cantidad de acidez y carga metálica de las aguas afectadas por AMD (Ayora et al., 2013). La planta de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Almonaster la Real, Huelva), es un ejemplo de aplicación a escala real de este sistema DAS. El presente resumen pretende mostrar algunos de los resultados del estudio geoquímico y mineralógico preliminar del perfil de precipitación en uno de los tanques de la planta de tratamiento. Para ello, se caracteriza y se estima la carga metálica asociada a los diferentes frentes con objeto de efectuar una futura revalorización de algunas de las materias primas críticas y otros elementos de interés económico presentes en el residuo metálico.

MATERIALES Y MÉTODOS

La planta de tratamiento pasivo de Mina Esperanza fue construida en diciembre de 2014, y se mantuvo en funcionamiento durante dos años y cuatro meses de forma ininterrumpida. Fue posible depurar unos 56000 m³ de aguas ácidas a razón de unos 0,8 L/s, además de concentrar cantidades importantes de metales de interés desde el punto de vista económico (i.e. 800 kg de Cu, 38 kg de REE, 20 kg de Co, 1 kg de Sc, etc) (Orden et al., 2020). Las características específicas de cada componente de la planta quedan descritas en el trabajo de Nieto et al. (2015). Para el estudio de la distribución y el comportamiento geoquímico de las fases minerales que forman los diferentes metales en el interior del sistema de tratamiento, se realizó una zanja de 2 metros en el sustrato reactivo, y se tomaron 19 muestras cada 10 cm a lo largo del perfil (ME-1 a ME-19). Las muestras se secaron en estufa durante 48 horas a 35° C, y posteriormente fueron molidas mediante un molino de anillas. Para determinar el contenido total de metales en las distintas muestras, se llevó a cabo su digestión con agua regia (12 mol/L de HCl con pureza del 37% + 15,8 mol/L de HNO₃ con pureza del 65%, en una proporción de 3:1). El estudio mineralógico de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) y microsonda electrónica (EMPA) en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva, y microscopía electrónica de barrido de alta resolución por emisión de campo (FESEM) en el CIC de la Universidad de Granada. Además de muestras molidas, se estudiaron fragmentos sin moler tales como virutas de madera o granos de calcita, sobre los cuales pudieron observarse metales precipitados mediante el uso de lupa binocular. La carga metálica se ha calculado a partir de la densidad del residuo, la concentración de cada elemento y el volumen de cada sección de 10 cm según las dimensiones del tanque reactivo (10 cm alto x 12 m ancho x 20 m largo).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desde el punto de vista geoquímico, el perfil presenta varios frentes de precipitación principales, que se corresponden con tramos donde la cantidad de Ca disminuye (lo que podría ser indicativo de una disolución

preferencial de calcita en dichos frentes). El primero, que comprende los primeros 15 cm de profundidad, se caracteriza por un enriquecimiento significativo en schwertmannita (Fe), a la que se asocian los elementos V y As (Fig. 1). Se distinguen también 3 frentes de precipitación de basaluminita, caracterizados por importantes concentraciones de Al. En el primero de ellos, aproximadamente entre 15 y 40 cm de profundidad, predominan altas concentraciones de Cu (de hasta 130 kg en los primeros centímetros), y algo menores de Zn. Sin embargo, el segundo frente de Al, entre 80 y 110 cm, posee cantidades de Cu y Zn bastante semejantes, con máximos de hasta 47 kg y 36 kg respectivamente. El tercer frente aluminico, entre y 140 y 160 cm, muestra una mayor abundancia de Zn (que incrementa en profundidad) frente al Cu (que disminuye en profundidad), superando los 56 kg en los centímetros superiores. Se observa además un comportamiento anómalo de las REE e Y con respecto al descrito para el resto de elementos, con concentraciones medias de 4 kg a los 20 cm, 50 cm y 140 cm, que tienden a descender en profundidad. Por el contrario, el Sc, a pesar de mostrar afinidad geoquímica por REE e Y, posee un comportamiento similar al de los elementos asociados a los frentes de precipitación de basaluminita, con un máximo de 111 g en los centímetros superiores del primer horizonte aluminico.

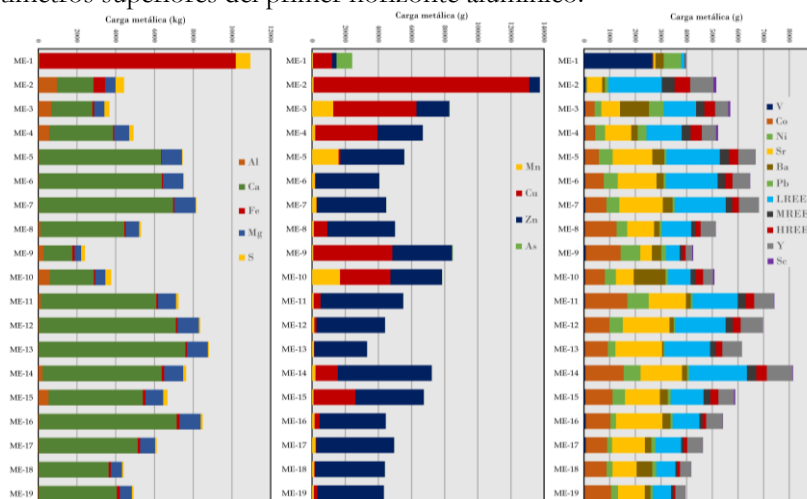


Fig. 1. Carga metálica de diferentes elementos seleccionados a lo largo del perfil de precipitación.

CONCLUSIONES

El estudio preliminar a lo largo del perfil muestra una alta retención de metales en el interior de la balsa de tratamiento. Se han distinguido cuatro frentes principales de precipitación, a los que se encuentran asociados fases metálicas con un comportamiento geoquímico variable. Mientras algunos elementos (p.e. Cu, V, As) presentan un comportamiento definido relacionado con los diferentes frentes de precipitación, otros como el Y y REE se distribuyen de forma anómala en profundidad. En total, la carga metálica estimada retenida en la planta de tratamiento es de 4 T de Al, 370 kg de Cu, 40 kg de Zn, 35,5 kg de REE, 16 kg de Co y 7,6 kg de Ni, entre otros. De esta manera, los resultados obtenidos muestran la gran efectividad del tratamiento pasivo de tipo DAS, que permite concentrar elevadas cantidades de materias primas críticas de interés económico asociadas a estos perfiles de enriquecimiento metálico.

REFERENCIAS

- Ayora, C., Caraballo, M., Macías, F., Rötting, T., Carrera, J., Nieto, J.M. (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 7837-7853.
- Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1561-1571.
- Nieto, J.M., Macías, F., Ayora, C. (2015): Tratamiento Ecológico de Drenajes Ácidos de Mina: Proyecto LIFE-ETAD. *Macla*, **20**, 103-104.
- Orden, S., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora, C. (2018): Estudio hidroquímico de la planta de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Faja Pirítica Ibérica, Huelva). En: "Unidos por el agua", Olías, M. et al. (cords.), **3**, 1231-1240.
- , —, Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ayora, C. (2020): Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *Journal of Environmental Management*, **280**, 111699.

Recuperación selectiva pH-dependiente de Zn-Cu-REE en un tratamiento activo de drenaje ácido de mina

Jonatan Romero-Matos (1*), Jose Miguel Nieto (1), Małgorzata Szlachta (2), Karlsson Teemu (2), Carlos Ayora (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Minerales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva, 21007, Huelva (España)

(2) Circular Economy Solutions Unit. Geological Survey of Finland, 70211, Kuopio (Finland).

(3) Departament de Geociències. Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDÆA-CSIC), 08034, Barcelona (España)

* corresponding author: jonatan.romero@dct.uhu.es

Palabras Clave: Lixiviado ácido, Mina Los Frailes, Tratamiento de aguas, Hidrometalurgia. **Key Words:** Acidic leachate, Los Frailes Mine, Water treatment, Hydrometallurgy.

INTRODUCCIÓN

La minería de sulfuros es una actividad económica de gran importancia, sin embargo, puede generar impactos ambientales significativos como el drenaje ácido de mina (AMD). Se trata de un proceso donde la interacción agua-roca da lugar a la oxidación de sulfuros liberándose una extrema acidez, sulfatos y metal(oid)es, hacia el medio acuoso (Nordstrom et al., 2015). No obstante, del conjunto de metales que se ponen en disolución algunos son de un gran interés económico, como el Zn, Cu y tierras raras (REE). La búsqueda de fuentes secundarias de materias primas críticas (CRM) ha centrado su atención recientemente en los residuos de tratamiento de AMD, donde se observa una retención preferencial. De especial atención son las concentraciones de CRMs de algunos de los lixiviados ácidos del entorno minero de Mina Los Frailes (Sevilla). Se propuso un ensayo de tratamiento activo simulando una planta piloto diseñada específicamente para propiciar la retención preferencial de estos metales. La posible recuperación de CRMs de los residuos de tratamiento supone un potencial económico retroactivo que fomenta la recuperación de la inversión inicial necesaria para la restauración medioambiental de las zonas mineras. Se evaluará la eficacia del tratamiento en cuanto a la retención de metales en cada paso del mismo.

METODOLOGÍA

Los ensayos de tratamiento activo se realizaron en una columna con un dosificador acoplado para agregar los reactivos, mediante una bomba peristáltica; un módulo de agitación para realizar una mezcla efectiva; y un desagüe del que recoger muestras de agua y residuo en cada paso. Previamente, se realizó una modelización hidrogeoquímica para predecir el comportamiento del AMD y optimizar los diferentes pasos del tratamiento. Por motivos de simplificación se expondrán los pasos y las dosis de reactivos que han dado los mejores resultados finales. Previamente, el AMD se dejó equilibrar con la atmósfera un tiempo provocando la oxidación del Fe y consecuente precipitación, disminuyendo la concentración inicial en torno a un 65-70%. El AMD se hace reaccionar con H₂O₂ en un paso previo oxidativo y con NaOH en dos pasos consecutivos para aumentar el pH. Los resultados que se exponen aquí se centran en el sobrenadante tras cada paso de tratamiento (C1 y C2) y en el AMD original. Se midieron los parámetros fisicoquímicos con una sonda multiparamétrica y se realizaron análisis químicos con ICP-OES y MS.

RESULTADOS

La hidroquímica del AMD presenta concentraciones de 553 mg/L de Zn, 49.7 mg/L de Cu y 21.2 mg/L de REE (+ Sc e Y) como elementos de gran interés económico, y 613 mg/L de Al y 72.7 mg/L de Fe. Las concentraciones de Zn y REE están por encima de la media de los AMD de la FPI (León et al., 2021), proporcionándole un especial interés a este lixiviado. La primera dosificación de reactivo alcalino aumenta el pH desde 2.45 hasta 4.21 (Fig. 1a), eliminándose todo el Fe disuelto, gracias al primer paso de oxidación por H₂O₂, y prácticamente todo el Al (de 613 a 38.6 mg/L), manteniéndose en disolución el Zn, Cu y REE (con pequeños descensos en concentración por

coprecipitación y/o absorción a las fases minerales de Fe y Al). El resto de ensayos, además, demuestra que esta primera precipitación si se realiza en un rango de pH de 4 a 4.5 se consigue una solución rica en Zn, Cu y REE (535, 42.5 y 20.3 mg/L respectivamente), quedando prácticamente todo el Fe y Al precipitado y retenido en el residuo.

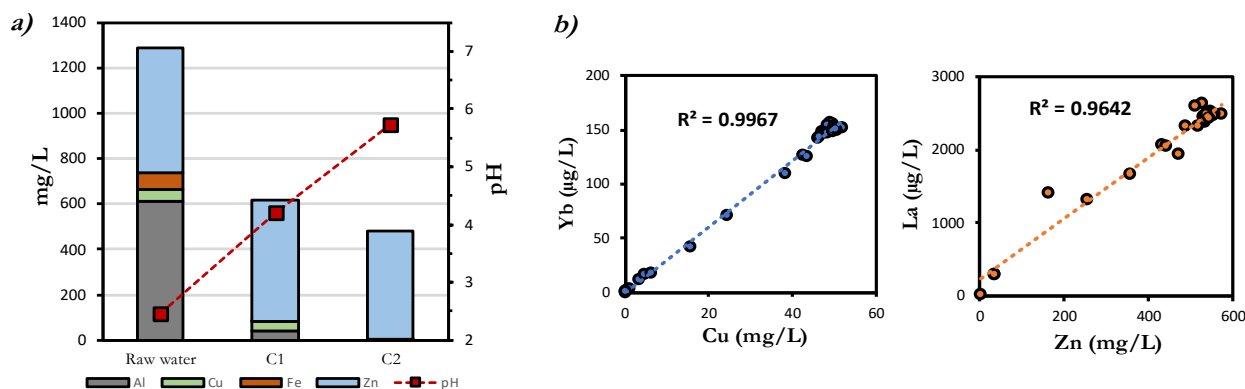


Fig. 1. a) Evolución hidroquímica del AMD durante el tratamiento; b) Correlación Cu-Yb (Cu-HREE) y Zn-La (La-LREE).

El siguiente paso de tratamiento eleva el pH hasta 5.73 (Fig. 1a) retirándose un 90% de Cu (de 42.5 a 4.63 mg/L) y un 10% de Zn (de 535 a 473 mg/L). Se observa además un descenso en la concentración más pronunciado para las HREE que las LREE, correlacionando muy bien con el Cu ($r > 0.99$) en el resto de ensayos (Fig. 1b), por lo que se retiran junto al Cu quedando en el residuo sólido. Por otro lado, el Zn correlaciona con las LREE ($r > 0.96$) (Fig. 1b), que en este ensayo la mayor parte queda en disolución (Fig. 1a), pero en ensayos donde se supera un pH de 6 comienzan a precipitar. Esto evidencia una solubilidad menor para las HREE en este tratamiento y para estas aguas, pero que en general coincide con el rango de pH propuesto por Lozano et al. (2020) (i.e. pH > 4.5) para REE (+Y). Estos autores observaron que las REE sufren procesos de sorción en basaluminita (fase metaestable de Al) en tratamientos pasivos, sin embargo, en estos ensayos de tratamiento activo las REE comienzan a precipitar tras la retirada de Al y muy probablemente con una retirada secuencial de parte de las HREE junto al Cu a pH 5-6 y el resto junto al Zn a pH > 6, evidenciando la complejidad de la cinética de precipitación que ocurre en los tratamientos de AMD.

CONCLUSIONES

Se ha conseguido obtener en el tratamiento un “licor” de Zn, Cu y REE con un potencial económico interesante, estableciéndose como una fuente alternativa de estos metales, sumado a la mejora de la calidad del agua al final del proceso. Se debe realizar un estudio mineralógico y ensayos de extracción de los residuos para determinar su grado de disponibilidad. Además, habría que atender a los mecanismos de retención que sufren las REE, que da lugar al fraccionamiento de las HREE junto al Cu y las LREE junto al Zn. Los resultados infieren que son varios los factores que controlan el comportamiento y evolución de la hidroquímica del AMD en los tratamientos y su potencial revalorización posterior de los residuos generados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el programa H2020 EIT Raw Materials a través del proyecto MORECOVERY "Modular recovery services for hydrometallurgy and water treatment (H2020-EIT-PN 18190)". Jonatan Romero-Matos es beneficiario de un contrato FPU (Ministerio de Universidades, ref. FPU20/04441).

REFERENCIAS

- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo-Michel, H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science & technology*, **50**(15), 8255-8262.
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., Olías, M. (2021): Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Geochemical Exploration*, **224**, 106742.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A. (2020): Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. *Applied Geochemistry*, **113**, 104499.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (2015): Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, **57**, 3-16.

Mobility and contribution of contaminants to oceans through an Acid Mine Drainage affected estuary – the Ría de Huelva (SW Spain)

Laura Sánchez López (1*), Rafael Pérez-López (1), Ricardo Millán-Becerro (1), María Dolores Basallote Sánchez (1), Francisco Macías (1), Carlos Ruiz Cánovas (1)

(1) Department of Earth Sciences & Research Center on Natural Resources, Health and the Environment. University of Huelva, 21071, Huelva (Spain)

* corresponding author: laura.sanchez@dct.uhu.es

Key Words: Acid rivers, Estuary of Huelva, Geochemical processes, Seawater mixing. **Palabras clave:** Ríos ácidos, Estuario de Huelva, Procesos geoquímicos, Mezcla de agua de mar.

INTRODUCTION

The Tinto and Odiel rivers drain the Iberian Pyrite Belt, one of the largest sulfide deposits in the world exploited since ancient times. Oxidation of the residues from the abandoned mining activity has caused intense contamination of both rivers by Acid Mine Drainage (AMD) (Nieto et al., 2013). Both rivers converge in the estuary of the Ría de Huelva, where the mixing of acidic river water and alkaline seawater leads to a series of geochemical reactions that control the residence time of pollutants along the estuarine transition. During the neutralization, it takes place the flocculation of particulate material (schwertmannite and basaluminite) by chemical precipitation. Both newly-formed precipitates are poorly-crystalline and metastable minerals that play an important role in scavenging contaminants. The mobility of contaminants in the Estuary of Huelva during the mixing has been observed in several hydrochemical studies (e.g., Asta et al., 2015). However, the set of geochemical processes that affect the particulate material controlling such mobility is still unclear. Elucidating these processes is crucial to assessing pollution's actual transfer to the Atlantic Ocean. This research focuses on elucidating the role of particulate matter in the mobility and contribution of pollutants within the estuary to develop a geochemical model for predicting pollutant mobility in the face of future sea level oscillations.

METHODOLOGY

The geochemical processes that occur during the interaction of AMD and estuarine water have been evaluated by two types of laboratory experiments. The first one consisted of titration experiments by dropwise addition of seawater to an initial volume of AMD throughout the rise in pH up to values of 7-7.5. The second one consisted of adding different amounts of schwertmannite to 40 mL of seawater in centrifuge tubes to carry out sets of experiments at different ratios: 1:40, 1:200, and 1:400. In turn, for each ratio, the interaction between schwertmannite-seawater was maintained for different times (0-336 h). To provide a complete picture of the geochemical processes, a field study was carried out with water samples from the estuary Ría de Huelva from the fluvial section to the marine domain. In both experiments and field samplings, dissolved contaminants were analysed by ICP-MS/OES, and solids were characterized by SEM-EDS and XRD.

RESULTS AND DISCUSSION

As pH increases during the mixing between AMD and seawater, two buffer zones related to the formation of two mineral phases are observed. The first buffer (pH 2.5-4.0) corresponds to precipitation of schwertmannite which removes Fe(III) and As from solution. The second buffer (pH 4.5-6.0) corresponds to precipitation of basaluminite, which removes Al from solution, as well as part of Cu, REE and Y. In the water mixing zone, the increase in pH is accompanied by a decrease in dissolved [Fe] by precipitation. [As] first tends to decrease along with the decrease in [Fe] by adsorption. However, at pH values above 5-6, [As] increases again in solution until it reaches 100% in the dissolved fraction. This increase in [As] has been associated with changes in the surface properties of schwertmannite in the marine environment related to the zero point charge (ZPC). The schwertmannite surface becomes positively charged at pH below 4.6 in seawater; whereas the main aqueous As species is an anion (H_2AsO_4).

Both features explain the high affinity of As for schwertmannite through an adsorption process. At higher pH values, the surface of schwertmannite becomes negatively charged, and desorption of As is expected. In addition, schwertmannite also controls the mobility of other elements such as Cr, V, Mo, or Sb which occur as oxyanions as the main species in solution. Other contaminants such as Zn, Cd, Co, and Ni show a conservative behavior, i.e. they do not precipitate during estuarine mixing and most of the total concentration is in the dissolved fraction. Consequently, they may pass through the estuary giving rise to a metal-rich plume in the coastal waters of the Gulf of Cádiz and increasing metal exposure to living organisms (e.g., Cánovas et al., 2020).

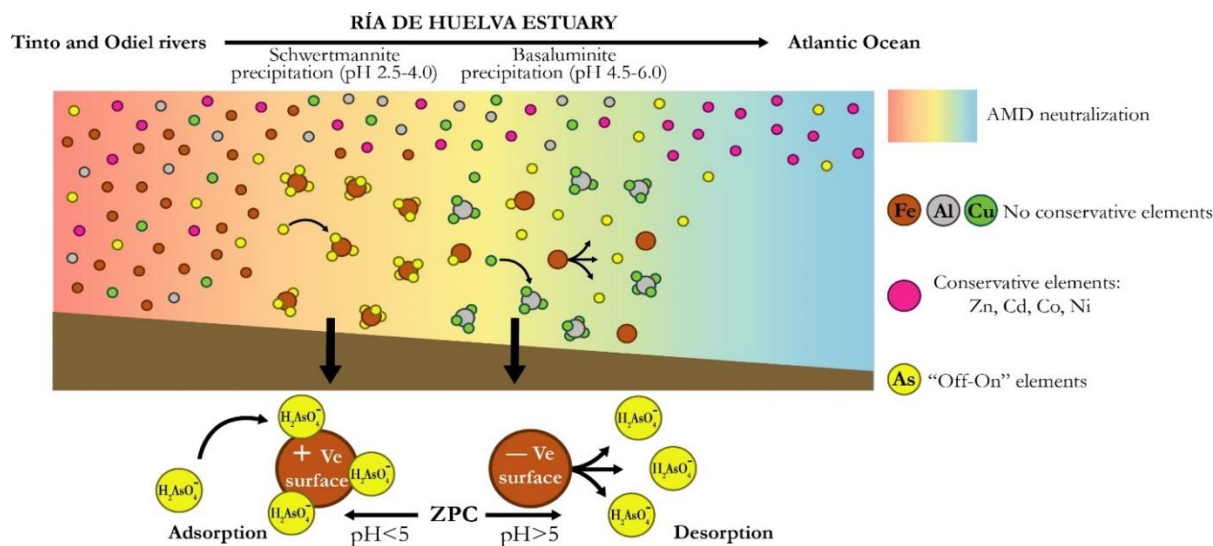


Fig 1. Conceptual model of the processes that affect particulate matter in the Ría de Huelva Estuary.

CONCLUSIONS

The present research has shed light on the geochemical processes that are triggered during the neutralization of river discharges affected by AMD in the Estuary Ría de Huelva. During the mixing of acidic water with seawater, Fe and Al precipitate as schwertmannite and basaluminite along with other metals, mainly As and Cu, respectively, acting as sinks of pollution. Nevertheless, As seems to have an “Off-On” behavior. The schwertmannite that flocculates in the estuary adsorbs As (Off) below a pH value close to 5.0, however, the As would be desorbed (On), passing again to solution, when these precipitates reach the estuarine zones with pH values above 5.0; that is when the zero point charge is surpassed. Special attention should be paid to conservative elements such as Cd, Zn, Co, or Ni since the total amount discharged by both rivers would practically reach the oceans.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation under the research project TRAMPA (PID2020-119196RB-C21).

REFERENCES

- Asta, M.P., Calleja, M.L., Pérez-López, R., Auqué, L.F. (2015): Major hydrogeochemical processes in an Acid Mine Drainage affected estuary. *Mar. Pollut. Bulletin*, **91**(1), 295–305. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.11.023.
- Canovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F. (2020): Distribution and availability of rare earth elements and trace elements in the estuarine waters of the Ría of Huelva (SW Spain). *Environ. Pollut.*, **267**(12), 115506. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115506.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olías, M., Ayora, C. (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 7509–7519. DOI: 10.1007/s11356-013-1634-9.
- Schoepfer, V. A. & Burton, E. D. (2021): Schwertmannite: A review of its occurrence, formation, structure, stability and interactions with oxyanions. *Earth-Science Reviews*, **221**(2), 103811. DOI: 10.1016/j.earscirev.2021.103811.

Resultados preliminares de estudios arqueométricos en pinturas murales de la Primera Edad del Hierro (s. VII-VI a.C.): el caso de Cerro de San Vicente (Salamanca)

Alejandra Sánchez Polo (1), José Manuel Compañía (2), Juan Jesús Padilla Fernández (3), Antonio Blanco González (3), Mercedes Suárez Barrios (4*)

(1) GIR Durius/ GIR PrehUSAL, Departamento de Prehistoria, Arqueología, Antropología y CC.TT. Historiográficas. Universidad de Valladolid, 47011, Valladolid (España)

(2) Servicio General de Difracción de Rayos X, NUCLEUS. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

(3) GIR PrehUSAL, Departamento de Prehistoria, Arqueología e Historia Antigua. Universidad de Salamanca, 37001, Salamanca (España)

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

* corresponding author: msuarez@usal.es

Palabras Clave: Arqueometría, Pinturas murales, Pigmentos minerales. **Key Words:** Archaeometry, Mural paintings, Mineral pigments.

INTRODUCCIÓN

El ser humano ha empleado distintos minerales desde la prehistoria más temprana, consciente de su potencial para colorear tanto el cuerpo como los espacios que moraba. En la meseta norte de la Península Ibérica, abrigos rupestres y algunos dólmenes fueron decorados con signos y abstracciones desde el Neolítico final, aunque no fue hasta fechas relativamente recientes (al menos, el siglo VII a.C.) en que estas sociedades pintaron profusamente sus viviendas, tanto externa como internamente. Según las condiciones de conservación, la mayoría de los yacimientos arqueológicos excavados en la cuenca del Duero de la I Edad del Hierro han deparado el hallazgo de enlucidos pintados de rojo, blanco o negro y, ocasionalmente, con detalles lineales amarillos. A pesar de lo vibrante de muchos de estos colores y de su hallazgo *in situ*, la realización de estudios arqueométricos que permitan conocer los pigmentos involucrados es casi inexistente. De forma pionera para los contextos resumidos, aquí se exponen los primeros resultados de un ambicioso programa arqueométrico centrado en el estudio de las pinturas murales del Cerro de San Vicente (CSV) (Salamanca).

El CSV es un yacimiento arqueológico tipo *tell*, esto es, un poblado donde insistentemente se superponen casas de adobe que se construyen, destruyen y vuelven a construir en el mismo lugar, creando una estratificación antrópica de casi 2 m de potencia (Blanco-González et al., 2022). El sitio comenzó a excavar en la década de 1990 y, hoy en día, conforma un Parque Arqueológico visitable de cerca de 400 m², en el que pueden apreciarse varias edificaciones de planta circular y rectangular (Fig. 1a). La Casa 1 fue terminada de excavar en 2021, a excepción de unos adobes que cubrían la parte frontal de un vasar o banco (UE 139), ante la duda de que, al quitarlos, fueran a desprenderse las posibles pinturas que contuviera. Se trata de un edificio especial: más grande que el resto (28 m²), su puerta se orienta al E, con casi 15 suelos de ocupación documentados mediante micromorfología y que fue limpiado a conciencia antes de prenderle fuego. Aunque el resto de las paredes conservó pintura mural roja y negra, nada hacía presagiar que, al destapar en 2022 los restantes adobes que protegían el vasar (Fig. 1b), se observarían motivos inéditos para esta cultura, así como un color no común, el azulado-grisáceo. Sobre una base general roja, aparecen círculos azulados sobre los que pintaron puntos blanquecinos, sin formar un patrón aparente (Fig. 1c).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado seis fragmentos desprendidos durante los trabajos de restauración con superficies de entre ~2 – 9 cm² en los que se identifican claramente las tres pinturas utilizadas, de color rojo, azul y blanco, respectivamente. Estos fragmentos han sido estudiados mediante lupa binocular Zeiss con 50 aumentos y micro-fluorescencia de rayos X (μ FRX), utilizando un equipo marca Bruker modelo M4 Tornado que está provisto

de dos detectores de deriva de silicio (SDD) de 60 mm², dos tubos de rayos X de Rh y W, óptica policapilar para focalización del haz a tamaños de punto de hasta aproximadamente 25 micras. La μ FRX permite obtener información sobre la presencia, cantidad y distribución de elementos químicos tanto de un área o de un punto de la muestra. Se han obtenido análisis puntuales y mapas de elementos de la superficie pintada de las muestras estudiadas.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La observación mediante lupa binocular permite identificar la técnica pictórica, ya que ocasionalmente se pueden observar las marcas de la aplicación con pincel de las pinturas. La pintura fue realizada en tres etapas, primero toda la base rojiza, sobre ella los círculos grandes azulados y, sobre estos, los puntos blancos.

Los resultados de los análisis puntuales realizados revelan la diferente composición de las pinturas empleadas para los tres colores, si bien el pequeño espesor de las capas azules y blancas permite la penetración del haz de rayos X, de manera que en estas últimas hay inevitablemente una mezcla de información puesto que se analizan dos o tres capas simultáneamente. La base de color rojizo presenta los mayores contenidos en Fe, con una distribución bastante homogénea de este elemento, que aparece junto con Si, Al y K como elementos mayoritarios. Los contenidos de Fe varían entre \sim 20% – 30%, manteniéndose las proporciones de los otros elementos. Si, Al y K probablemente corresponden al aglomerante arcilloso de naturaleza illítica, mientras que el pigmento utilizado fue un óxido de Fe, como era de suponer atendiendo al color de la pintura. Mucho mayor interés tiene la composición de las pinturas azul y blanca. En la primera hay un contenido mucho mayor de Al (Fig. 1d) y también algo más alto de Ti, descendiendo significativamente la cantidad de Fe, mientras que en la pintura blanca hay un contenido mucho más elevado de Mg (Fig. 1e), similar al contenido en Al, y también aumenta significativamente el Si. La ausencia de Ca o de contenidos elevados de Al en la pintura blanca permiten descartar la hipótesis inicial en la que se consideraba que el color blanco podía ser debido al uso de cal o de caolinita. Nuevos estudios son necesarios para identificar de manera inequívoca los aglomerantes y/o pigmentos de estas dos pinturas.

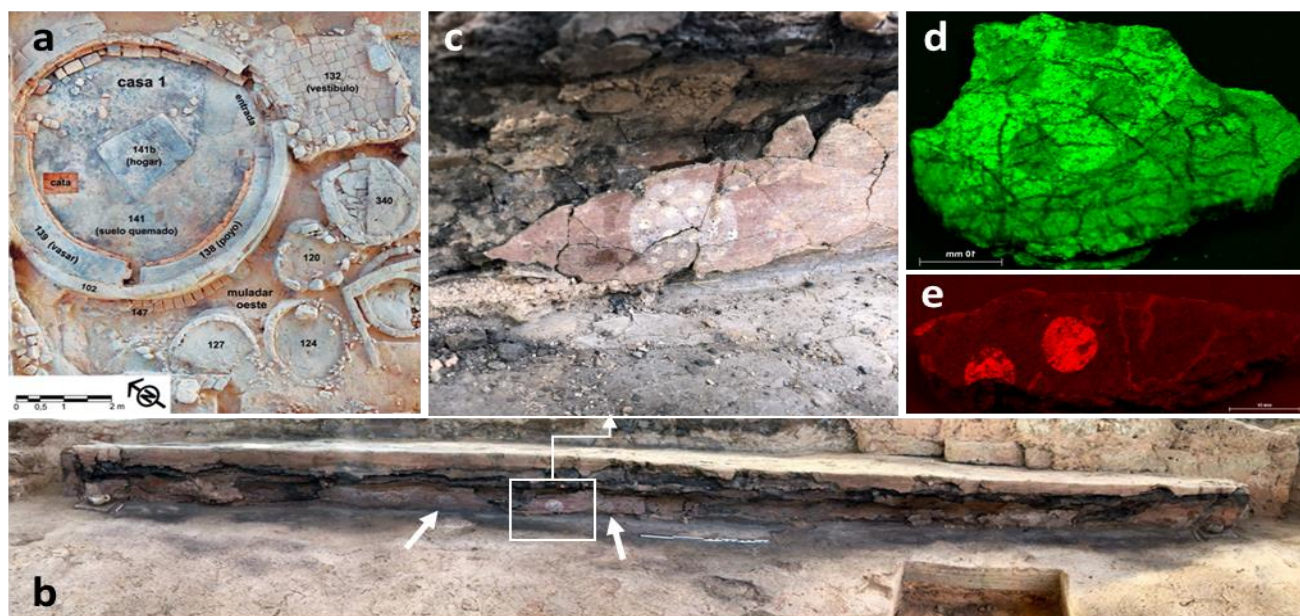


Fig. 1. a) Planta fotogramétrica de la Casa 1 (parcialmente modificada de Blanco et al. 2022: Fig. 3), b) Fotografía frontal del vasar (139) donde se han encontrado los motivos pintados (las flechas señalan círculos azulados), c) Detalle de las pinturas en el que se observa el motivo con los tres colores, d) y e) Mapa de distribución de Al y Mg, respectivamente, en dos de los fragmentos estudiados mediante FRX.

REFERENCIAS

Blanco-González, A., Padilla Fernández, J. J., Alario García, C., Macarro Alcalde, C., Alarcón García, E., Martín-Seijo, M., Chapón, L., Iriarte, E., Pazos García, R., Sanjurjo Sánchez, J., Dorado Alejos, A., Tomé, L., Mallol Duque, C., García Redondo, N., Carrancho, Á., Calvo Rathert, M. (2022): Un singular ambiente doméstico del Hierro I en el interior de la península ibérica: la casa 1 del Cerro de San Vicente (Salamanca, España). *Trabajos de Prehistoria*, **79**(2), 346–361. DOI: 10.3989/tp.2022.12303.

Límites en la detección de minerales de la arcilla en muestras poliminerálicas mediante espectroscopía VNIR-SWIR

Ángel Santamaría-López (1*), Mercedes Suárez Barrios (1), Emilia García-Romero (2,3)

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

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

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

* corresponding author: a.santamaria@usal.es

Palabras Clave: Espectroscopía VNIR-SWIR, Minerales de la arcilla, Identificación mineral. **Key Words:** Clay minerals, VNIR-SWIR spectroscopy, Mineral identification.

INTRODUCCIÓN

La dificultad en la identificación y cuantificación de minerales mediante técnicas remotas constituye un problema clave a la hora de caracterizar adecuadamente materiales naturales a distinta escala, desde el estudio de superficies de afloramientos rocosos a exploración extraplanetaria. La técnica más utilizada en los últimos años es la espectroscopía en el rango de longitudes de onda del espectro visible, infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta (VNIR-SWIR por sus siglas en inglés), que se basa en el estudio de los espectros de reflectancia que resultan de la interacción de la luz con la superficie de la muestra. Estos espectros presentan una serie de rasgos de absorción cuya posición y morfología son propios de cada mineral. No obstante, en muestras poliminerálicas estos rasgos se pueden superponer dando como resultado un espectro complejo que difiere de los espectros característicos de los minerales individuales, y que complica considerablemente el uso de la técnica para dichos fines. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de mezclas de esmectitas y caolinitas con otros minerales no arcillosos comunes, a fin de conocer las variaciones en la morfología de los espectros de partida y determinar los límites de identificación de dichos minerales mediante esta técnica.

METODOLOGÍA

En este estudio se han preparado mezclas binarias y ternarias con diferentes proporciones de caolinita, esmectita dioctaédrica y trioctaédrica, cuarzo, feldespato, calcita, dolomita y yeso. Los espectros se adquirieron con un espectroradiómetro VNIR-SWIR ASD FieldSpec 4 High-Res y se estudiaron y compararon entre sí después de llevar a cabo dos procesos de normalización: el primero, denominado “continuum-removal”, que genera una línea base común; y el segundo, mediante la obtención de la segunda derivada de los originales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros obtenidos a partir de las mezclas presentan variaciones con respecto a los espectros originales de los minerales individuales. Las mezclas con cuarzo y feldespato producen un aplanamiento de los espectros de las arcillas normalizados tras el “continuum-removal”, y una disminución de la profundidad de los picos de la segunda derivada (Fig. 1a, b). No obstante, la identificación de las esmectitas y la caolinita tras ambos métodos de normalización sigue siendo posible incluso para mezclas con tan solo un 5% de contenido en arcilla. Esto se debe a que los rasgos de absorción característicos en los espectros de estos tectosilicatos no varían la posición de los rasgos de las arcillas, aunque si su intensidad, con una disminución generalizada de la reflectancia.

En el caso de las mezclas con calcita, dolomita y yeso, los espectros normalizados tras el “continuum-removal” presentan morfologías que divergen notablemente, tanto de los espectros originales de las arcillas, como de los minerales no arcillosos. Las modificaciones geométricas más severas implican una desviación en la posición de los rasgos de absorción característicos e, incluso, la desaparición de estos. Lo anterior es debido a que la calcita, la dolomita y el yeso presentan rasgos de absorción propios que se solapan parcialmente en varios rangos de longitudes

de onda con los de las arcillas estudiadas. La identificación de ambos carbonatos en las mezclas es particularmente equívoca. En muestras con contenido en calcita <75% o dolomita <80%, los rasgos de absorción de estos minerales no son identificables con confianza, al quedar enmascarados por los de las arcillas. En el caso de las mezclas con yeso, la interferencia entre rasgos dificulta tanto la identificación de las arcillas como del sulfato. Por otro lado, se demuestra que tras aplicar la segunda derivada a los espectros, la resolución y visibilidad de los picos característicos de las arcillas y el yeso se ve incrementada notablemente incluso cuando hay superposiciones parciales (Fig. 1c, d). Así, en las mezclas arcilla-yeso su diferenciación es posible incluso cuando solo hay un 5% de uno de los constituyentes. En el caso de la calcita y la dolomita la aplicación de la segunda derivada no resulta tan exitosa y sigue siendo difícil identificar sus picos característicos excepto en muestras con un alto contenido de ambos carbonatos (Fig. 1e, f).

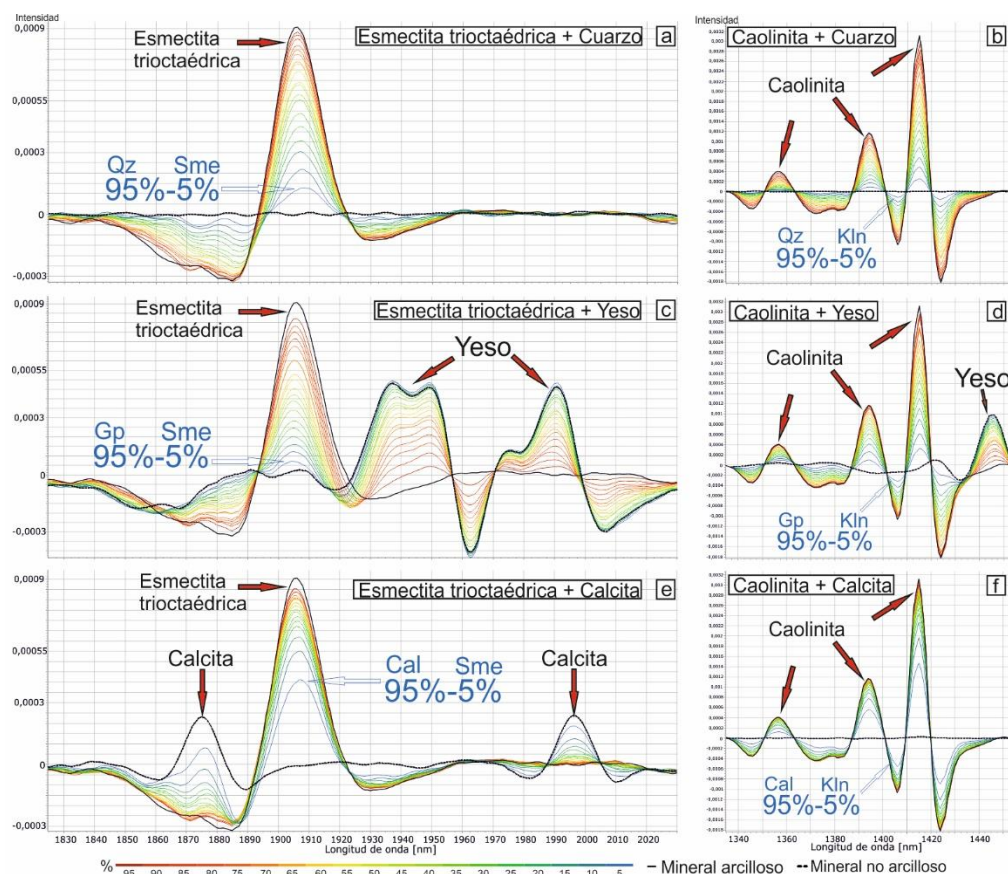


Fig 1. Segunda derivada de los espectros de mezclas de esmectita dioctaédrica (*Sme*) y caolinita (*Kln*) con cuarzo (*Qz*) (a, b), yeso (*Gp*) (c, d) y calcita (*Cal*) (e, f).

CONCLUSIONES

La dificultad para identificar rasgos de absorción o picos en la segunda derivada es una consecuencia de dos factores: (1) la pérdida de resolución de estos cuando hay poco contenido de un mineral en la muestra, como ya indicaba Bishop (2019); y (2) la capacidad de algunos minerales (arcillas y yeso) de absorber determinadas longitudes de onda de manera preferente con respecto a otros (calcita y dolomita). Esto último conlleva una predominancia de su huella espectral en la geometría del espectro de la mezcla. No obstante, se comprueba que el uso de la segunda derivada ofrece una aproximación más confiable en la identificación de los minerales.

REFERENCIAS

Bishop, J. (2019): Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy: Laboratory Spectra of Geologic Materials. in "Remote Compositional Analysis: Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy, and Geochemistry of Planetary Surfaces", J. Bishop, J. Bell III, J. Moersch, eds. Cambridge Planetary Science, Cambridge, 68-101. DOI: 10.1017/9781316888872.006.

Caracterización preliminar de las aplopegmatitas de Belvís de Monroy (Cáceres)

Nora Santos-Loyola (1*), Encarnación Roda-Robles (1), Idoia Garate-Olave (1), Jon Errandonea-Martin (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48940, Leioa (España)

* corresponding author: nora.santos@ehu.eus

Palabras Clave: Pegmatita, Granito perfosfórico, Zona Centro Ibérica **Key Words:** Pegmatite, Perphosphorous granite, Central Iberian Zone

INTRODUCCIÓN

El plutón leucogranítico de Belvís de Monroy es un cuerpo fraccionado que se encuentra en el borde occidental del Batolito de los Montes de Toledo, en la Zona Centro Ibérica (ZCI) (Merino-Martínez et al., 2014), y que presenta características geoquímicas similares a granitos asociados a mineralizaciones de litio de esta región (Roda-Robles et al., 2018). Se distingue por su carácter peraluminico y perfosfórico, y por una paragénesis peculiar en cuanto a los minerales accesorios (ej. gahnita, crisoberilo y berilo) (Merino-Martínez et al., 2013; Pérez-Soba et al., 2014). Especialmente se asocia a un enjambre de diques aplopegmatíticos que muestran variedades muy dispares en términos mineralógicos, estructurales y texturales. A diferencia de otros cuerpos pegmatíticos de la ZCI, es de destacar la gran presencia de fases aluminicas (andalucita, granate, sillimanita). Estas características distintivas hacen que el estudio mineralógico y petrológico de este campo pegmatítico sea de gran interés con objeto de entender los procesos involucrados en la formación de magmas graníticos y su evolución hasta los fundidos pegmatíticos. En este trabajo se presenta la clasificación y caracterización preliminar de los diques relacionados con el plutón leucogranítico de Belvís de Monroy.

RESULTADOS

En base a las características mineralógicas, petrográficas y estructurales, la clasificación y caracterización preliminar de los cuerpos aplopegmatíticos y diques de cuarzo estudiados es la siguiente:

- Tipo (1) Aplopegmatitas con bandeados y estructuras de crecimiento unidireccional (UST):

Son diques aplopegmatíticos subverticales, de potencia reducida (<5m), pero de longitud considerable (varios cientos de metros), con una dirección muy constante de N120E-N135E. Afloran en su mayoría en la zona SO del plutón de Belvís de Monroy. Todos ellos son concordantes con la roca encajante y no muestran deformación.

La mineralogía que exhiben es simple: cuarzo, feldespatos alcalinos y chorlo, con fosfatos de Fe-Mn que aparecen de manera local como fases accesorias. Estas aplopegmatitas destacan por la abundancia de UST y por tener una zona de núcleo de tamaño variable donde destaca la presencia de cuarzo masivo, turmalinas desorientadas (< 10 cm), feldespato “en bloque” (< 30 cm), micas “en libro” (< 10 cm) e intercrecimiento gráfico de cuarzo con feldespato y, en ocasiones, micas. En cuanto a las UST, abundan los cristales de turmalina, micas y feldespatos en peine que se presentan tanto en el borde de los diques como en zonas más internas. Además, el tamaño de los cristales es variable, se pueden encontrar desde micas de tamaño medio (≈ 2 mm) hasta feldespatos de tamaño gigante (hasta 40 cm). Asimismo, pero en menor medida, hay micas plumosas que crecen en el borde del dique. Hay que añadir también la presencia de bandeados en las zonas más aplíticas, con alternancia de niveles ricos en turmalina y otros ricos en feldespatos, en su mayoría en los bordes de los diques de mayor potencia.

- Tipo (2) Aplitas

Estos cuerpos son muy abundantes y se presentan en la zona SE y E del plutón. Presentan una dirección general de N000E-N010E y buzamiento (sub)vertical, con potencias inferiores a 15 m. La mayoría se presentan discordantes a la roca encajante y la deformación que muestran es mínima, presentándose fracturados en algunas zonas.

Son cuerpos hololeucocráticos homogéneos, que tienen el cuarzo, feldespatos y moscovita como fases minerales principales. Además, destaca la presencia de granates (< 2,5 cm) como cristales individuales o agregados (< 12 cm) y nódulos de fosfatos distribuidos indistintamente de borde a borde. Aunque la textura principal es la aplítica, se pueden encontrar localmente segregaciones con textura pegmatítica de morfologías elongadas (\approx 1 m de largo y hasta 20 cm de ancho); o cuerpos amorfos con texturas pegmatíticas que pueden contener pequeñas cavidades miarolíticas elongadas (< 10 cm) con turmalina junto a la asociación mineral ya descrita.

- Tipo (3) Aplopegmatitas abudinadas

Estas aplopegmatitas se presentan en la zona S del estanque de Valdecañas con dirección preferente de N120E y potencias máximas de 1,5 m. Estos cuerpos son concordantes con la roca encajante y se encuentran deformados. Se han podido diferenciar distintas estructuras de deformación, describiéndose así diques ligeramente abudinados, diques completamente abudinados y diques abudinados y plegados. Los budines son simétricos, y en aquellos cuerpos con budines más separados es posible observar cuellos de cuarzo masivo.

En cuanto a la mineralogía, estos diques presentan cuarzo, feldespatos, moscovita y turmalina, caracterizándose por la presencia de, al menos, una de las siguientes fases alumínicas: andalucita, sillimanita o granate. Destacan las texturas en peine (en micas y/o turmalinas) y los bandeados paralelos al borde del dique.

- Tipo (4): Diques o venas de cuarzo masivo

La mayoría de los diques se presentan en el borde S, O y NO del estanque de Valdecañas. Son cuerpos que se presentan concordantes y deformados. La deformación puede variar, aunque en su mayoría se presentan muy abudinados (budines asimétricos rotados de tipo dominó) y, en algunos de los casos, plegados.

Aunque las características estructurales se asemejen a los de tipo 2, la mineralogía comprende principalmente cuarzo. No obstante, en algunos de estos diques se ha identificado andalucita, sillimanita y/o granate y, en menor medida, hematites.

CONCLUSIONES

En el campo pegmatítico de Belvís de Monroy se han distinguido 3 tipos de diques aplopegmatíticos y un tipo de diques de cuarzo masivo. La abundancia de los diques y la variedad mineralógica, petrográfica y estructural que presenta este campo pegmatítico hace que sea una región de gran interés geológico para continuar con su investigación. Por ello, se pretende continuar con estudios cartográficos, petrográficos y geoquímicos de detalle.

REFERENCIAS

- Merino-Martínez, E., Villaseca, C., Orejana, D., Jeffries, T. (2013): Gahnite, chrysoberyl ad beryl co-occurrence as accessory minerals in high evolved peraluminous pluton: The Belvís de Monroy leucogranite (Cáceres, Spain). *Lithos*, **179**, 137-156. DOI: 10.1016/j.lithos.2013.08.004.
- Merino-Martínez, E., Villaseca, C., Orejana, D., Pérez-Soba, C., Belousova, E., Andersen, T. (2014): Tracing magma sources of three different S-type peraluminous granitoid series by in situ U-Pb geochronology and Hf isotope zircon composition: The Variscan Montes de Toledo batholith (central Spain). *Lithos*, **200**, 273-298. DOI: 10.1016/j.lithos.2014.04.013.
- Pérez-Soba, C., Villaseca, C., Orejana, D., Jeffries, T. (2014): Uranium-rich accessory minerals in the peraluminous and perphosphorous Belvís de Monroy pluton (Iberian Variscan belt). *Contrib. to Mineral. Petrol.*, **167(5)**, 1008. DOI: 10.1007/s00410-014-1008-4.
- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I. (2018): Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.*, **95**, 408-430. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.027.

Geoquímica y petrogénesis de la mineralización de apatito de la Mina La Celia, Jumilla (Murcia)

Pol Suñer (1*), José María González-Jiménez (1), Idael F. Blanco-Quintero (2), Erwin Schettino (1) Joaquín A. Proenza (3), Claudio Marchesi (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente. Universidad de Alicante, 03690, Alicante (España)

(3) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

* corresponding author: p.s.castillo@csic.es

Palabras Clave: Lamproitas, Mineralización, Apatito. **Key Words:** Lamproite, Mineralization, Apatite.

INTRODUCCIÓN

Las lamproitas son rocas volcánicas magnesianas ultrapotásicas ($K_2O/Na_2O > 5$, $K_2O/Al_2O_3 > 0.8-1$ y $(K_2O/Na_2O)/Al_2O_3 > 1$; Mitchell, 2020), normalmente están formando diques, diatremas (chimeneas) o “pipes” (tubos). Desde el punto de vista mineralógico, se caracterizan por la presencia de minerales máficos (olivino, piroxenos, anfíboles) junto con la presencia de otras fases potásicas como fenocristales de flogopita rica en Ti y pobre en Al, tetraferroflogopita rica en Ti, richterita potásica, sanidina rica en Fe y leucita. Generalmente el apatito se encuentra como mineral minoritario y/o accesorio, junto con: priderita, wadeita, perovskita, magnesiocromita y magnetita (Le Maitre, 2002). A grandes rasgos, las lamproitas son productos del magmatismo post-orogénico en regiones que han experimentado colisión continental (López-Ruiz & Rodríguez-Badiola, 1980). Existe una estrecha relación entre la intrusión de magmas de la suite lamproítica y la formación de yacimientos minerales, ya que los magmas parentales de este tipo de rocas pueden contener concentraciones de ciertos elementos (P, Tierras Raras y Au) de hasta 100-1000 veces superiores a las de las rocas ígneas derivadas de magmas más comunes (Hronsky et al., 2012). En algunas de las rocas ultrapotásicas (e. ej., lamproita del cuerpo Tale en Fortuna) se han reportado concentraciones significativas de oro nativo, de origen magmático y, posiblemente, derivado del manto (Toscani, 1999). Asimismo, se ha descrito la presencia de mineralizaciones de apatito que fueron explotadas en el pasado (Venturelli et al., 1991). Sin embargo, la relación que existe entre el origen y evolución de las rocas lamproíticas y dichas mineralizaciones ha sido poco estudiada.

CONTEXTO GEOLÓGICO

La Mina La Celia se ubica al SE de España, dentro del municipio de Jumilla (Murcia), al oeste de la pequeña localidad homónima. Se enmarca en el dominio geológico más externo de la Cordillera Bética del Mediterráneo occidental, el dominio Prebético externo (Vera y Marín-Algarra, 2004). Las rocas subvolcánicas de Jumilla, se encuentran emplazadas en sedimentos fluviales-lacustres (Mioceno superior) y sedimentos continentales de las facies Keuper (Triásico). En la parte central de la intrusión, se hallan concentraciones de carácter filoniano de apatito-hematites-carbonato (Mina La Celia), con 150 m de longitud y hasta 30 m de espesor en dirección N30°E. Debido a la tipología de la mineralización, las lamproitas cercanas a éstas, se encuentran alteradas respecto a las lamproitas circundantes.

RESULTADOS

El análisis de roca total de 15 muestras de lamproita confirman su tendencia alcalina básica y su afinidad ultrapotásica ($K_2O/Na_2O=4$). La lamproita se distingue por contenidos significativos en CaO (5-18 % en peso) y MgO (10-17 % en peso) y, por los contenidos bajos en SiO₂ (47-52 % en peso) y Al₂O₃ (7-10 % en peso). Mineralógicamente, estas rocas, con texturas holocristalinas, están compuestas por cristales de olivino, flogopita, dióxido, anfíbol alcalino (richterita) y feldespato potásico. La mineralización consiste en una red de filones entrelazados tipo “stockwork” de apatito-hematites-carbonato y cantidades menores de cuarzo. Los cristales de apatito fueron clasificados en función de su distribución espacial y morfología, distinguiendo 4 tipos diferentes: Apatito (Ap)-I, II, III y IV.

El Ap-I, de carácter accesorio, forma pequeños cristales alotriomorfos redondeados ($< 100 \mu\text{m}$) dentro de la lamproita. Por lo contrario, el Ap-II forma cristales idiomorfos-subidiomorfos de dimensiones milimétricas en equilibrio con la calcita y, puntualmente, corroídos por la sanidina. Estos apatitos se encuentran en las partes exteriores de los filoncillos de carbonatos. El Ap-III presenta características similares al Ap-II, pero se diferencia de éste debido a su mayor tamaño (centímetros) y su exclusiva localización en la parte central de los filones. Localmente, ambos Ap-(II/III), están ligeramente fracturados y cementados por calcita. El Ap-IV se caracteriza por presentarse como agregados (cúmulos) de microcristales intercrecidos entre los cristales de calcita del filón. La fórmula estructural promedio de los megacristales de Ap-II/III de las venas (65 análisis) es de $(\text{Ca}_{4.90}\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.03})(\text{PO}_4)_3(\text{OH}_{0.61}\text{F}_{0.35}\text{Cl}_{0.04})$. Dichos apatitos están enriquecidos en Ce_2O_3 y Nd_2O_3 (0.8 y 0.47 % en peso, respectivamente) y ligeramente enriquecidos en La_2O_3 (0.3 % en peso). El contenido en aniones de OH^- y F^- es más elevado en relación con el Cl. Alrededor del 30-40 % de la posición aniónica está compuesta por F^- y el otro 60-70% por OH^- . Por ende, los apatitos-II/III analizados se consideran que son hidroxiapatitos.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Texturalmente, se han diferenciado 4 tipologías de apatitos distintos, asociados a distintas generaciones: Los Ap-I, encontrados en la lamproita con hábitos alotriomorfos micrométricos, representando los apatitos formados en primeros estadios de cristalización magmática. Los Ap-II/III, ambos presentando hábitos subidiomórficos milimétricos, representan los formados durante los estadios de mineralización. Los Ap-II se ubican sistemáticamente en los bordes del filón. En cambio, los Ap-III, a pesar de tener tamaños ligeramente superiores, tienden a tener una distribución exhaustiva en el centro del filón. Por ende, se interpreta que el Ap-III es cronológicamente posterior al Ap-II. Finalmente, los Ap-IV localizados en ambos sistemas (mineralización y lamproita), representarían los apatitos formados en los últimos estadios de cristalización del complejo lamproítico. En el contacto entre la vena y la lamproita se han hallado texturas de corrosión en los apatitos y en la hematites. Los Ap-II/III se han caracterizado como hidroxiapatitos enriquecidos en Ce, Nd y La. La composición química y las bajas concentraciones de Cl y SrO_3 , permite sugerir un origen magmático, dentro de un sistema abierto, producto de la diferenciación de un fundido silicatado (c.f. Webster & Piccoli, 2015). La química mineral y la petrografía descrita permiten sugerir que el fundido diferenciado era inmisible y coetáneo al estadio magmático. Esto generaría un complejo de uno (o más) fundidos inmiscibles mineralizados coetáneos al sistema lamproítico de Jumilla en los estadios finales de cristalización. Este fundido tardío, enriquecido en volátiles, alteró la lamproita, generando sanidina como producto de alteración y corroyendo los minerales adyacentes (apatito y hematites). La descompresión producida durante el ascenso rápido del magma, el fraccionamiento de los clinopiroxenos y el incremento de CO_2 en el sistema, puede provocar una exsolución de un fundido magmático carbonatado enriquecido en elementos incompatibles (c. f. Pan & Fleet, 2020), lo que generaría esta mineralización.

REFERENCIAS

- Hronsky, J.M.A., Groves, D.I., Loucks, R.R., Begg, G.C. (2012) A unified model for gold mineralisation in accretionary orogens and implications for regional-scale exploration targeting methods. *Miner. Depos.*, **47**, 339–358.
- Le Maitre, R. W. (2002): *Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
- López-Ruiz, J. & Rodríguez-Badiola, E. (1980): La región volcánica neógena del Sureste de España. *Estudios Geológicos*, **36**, 5-63.
- Mitchell, R.H. (2020): *Igneous Rock Associations 26. Lamproites, Exotic Potassic Alkaline Rocks: A Review of their Nomenclature, Characterization and Origins*. Geoscience Canada, **47(3)**, 119–142.
- Pan, Y. & Fleet, M. E. (2002): Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 13- 49.
- Toscani, L. (1999): Magmatic Au grains in the El Tale lamproite, Fortuna, SE Spain. *Mineral. Mag.*, **63**, 595–605
- Venturelli, G., Capedri, S., Barbieri, M., Toscani, L., Salvioli-Mariani, E., Zerbi, M. (1991): The Jumilla lamproite revisited: A petrological oddity. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 123-145.
- Vera, J. A. & Martín-Algarra, A. (2004): Divisiones mayores y nomenclatura en J.A. Vera (Ed.), *Geología de España, Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico Minero de España, Madrid*, 348-350.
- Webster, J. D. & Piccoli, P. M. (2015): Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive, Mineral. *Elements*, **11(3)**, 177-182.

Conversión hidrotermal de calcita de cáscara de huevo en micro-nanopartículas de fosfato de calcio para aplicaciones biomédicas

Adriana Torres-Mansilla (1), Pedro Álvarez-Lloret (1*), Annarita D'Urso (2), Francesca Oltolina (2), Antonia Follenzi (2), Jaime Gómez-Morales (3*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

(2) Dipartimento di Scienze della Salute. Università del Piemonte Orientale, 28100, Novara (Italia)

(3) Laboratorio de Estudios Cristalográficos. IACT-CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla (España)

Palabras Clave: Apatito, Cáscara de huevo, Material Biomimético. **Key Words:** Apatite, Eggshell, Biomimetic Material.

* corresponding authors: pedroalvarez@uniovi.es; jaime@lec.csic.es

INTRODUCCIÓN

La cáscara de huevo es un biomaterial que cuenta con propiedades cristalinas y composicionales únicas para su uso en reacciones de reemplazo mineral. Este material contiene aproximadamente 96% de CaCO_3 en forma de calcita, y un porcentaje restante que incluye un 2% de matriz orgánica y otros elementos minoritarios (Hincke et al., 2011). La ultraestructura de la cáscara está constituida por cristales columnares íntimamente asociados con la matriz orgánica. Esta matriz está compuesta por una mezcla de proteínas (p.ej. ovocleidinas y ovocalixinas, entre otras muchas) y glicosaminoglicanos (p.ej. ácido urónico, galactosaminoglicano y ácido hialurónico) (Nys et al., 2004.). La matriz orgánica es fundamental en el proceso de calcificación y construcción de la cáscara, el cual da lugar a un material altamente estructurado y con una elevada porosidad intrínseca.

La cáscara de huevo constituye una abundante fuente de carbonato de origen natural, no obstante, este material está infrautilizado y en su mayoría, se desecha en ciclos de procesamiento alimentario. Según estimaciones (Waheed et al., 2020) la cantidad de cáscara desechada durante el año 2018 fue cercana a los 8.5 millones de toneladas, siendo la decimoquinta fuente de contaminación de la industria de la alimentación. Por esta razón, la reutilización de este subproducto permitiría reducir el coste económico y ambiental causado por el mismo durante su procesamiento. Una forma sencilla de reutilizarlo es a través de la modificación de su composición química y estructural a través de diferentes métodos de reacción y modificación controlada para diversas aplicaciones industriales y/o tecnológicas.

El método hidrotermal es un proceso de modificación composicional que permite obtener materiales altamente cristalinos en condiciones de reacción relativamente moderadas, en donde se pueden controlar con facilidad parámetros como el tiempo de reacción y la temperatura (Qiu & Jia, 2021). A través de esta vía se han podido transformar diferentes tipos de carbonato de calcio en fosfato de calcio (apatito) para objetivos de interés biomédico (Verwilghen et al., 2009). Los fosfatos de calcio son minerales de interés en el desarrollo de materiales en ciencias de la salud gracias a su similitud composicional, fisicoquímica y estructural con la fase mineral de huesos y dientes. Sin embargo, existe información limitada acerca del efecto de la matriz orgánica de la cáscara de huevo durante su transformación a fosfatos de calcio. En consecuencia, la presente investigación tiene como objetivo estudiar en detalle la transformación hidrotermal de la cáscara en sales de fosfato cálcico, observando el efecto de la matriz orgánica en este proceso. Además, se pretende estudiar las propiedades biológicas de la cáscara transformada en fosfato cálcico para determinar su potencial de uso clínico. De esta manera, se busca contribuir con el reaprovechamiento de la cáscara de huevo y estudiar factores que permitan un reemplazamiento controlado y estructurado de este carbonato cálcico biogénico en partículas de interés biomédico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se recogieron cáscaras de huevo y se dividieron en dos grupos: cáscaras de huevo sin tratamiento y cáscaras de huevo tratadas con hipoclorito de sodio (NaClO), para la eliminación selectiva de la componente orgánica del material. Posteriormente, las cáscaras de ambos grupos se trituraron y tamizaron en diferentes rangos

de tamaño de partícula: 50, 100 y 200 μm . El carbonato de calcio particulado se colocó en tubos de presión y reactores hidrotermales donde se agregó una solución de fosfato dipotásico (K_2HPO_4), en proporción Ca/P 1.67. A continuación, se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal a temperaturas entre 100°C y 200°C durante 7 días. La caracterización fisicoquímica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, análisis espectroscópicos (FTIR-ATR y Raman) y difracción de rayos X (Figura 1). Seguidamente, se realizaron pruebas biológicas de las partículas de cáscara de huevo antes y después del tratamiento hidrotermal, evaluando la citocompatibilidad con células tumorales de osteosarcoma humano MG-63 y células madre mesenquimales murinas m17.ASC. También se evaluó la diferenciación osteogénica de las células m17.ASC y se cuantificó mediante las técnicas de tinción histoquímica con fosfatasa alcalina (ALP) y rojo S de alizarina (Tietz et al., 1999).



Figura 1. Resumen gráfico de la transformación hidrotermal con cáscara de huevo. El recuadro muestra resultados de difracción de rayos X donde evidencia la transformación de calcita a apatito.

RESULTADOS

Las partículas obtenidas tras el tratamiento hidrotermal presentaron características morfológicas, y composicionales compatibles con sales de fosfato cálcico. Esta conversión sucedió de manera diferente para las partículas en las cuales se conservó la matriz orgánica, presentando un depósito mineral mixto, con cristales hexagonales y nanoestructurados. En las partículas de cáscara de huevo tratadas con NaClO , la textura del depósito permaneció nanogranulada, similar a la textura inicial de las mismas. Los métodos espectroscópicos y de difracción de rayos X permitieron evidenciar la transformación química a fosfatos de calcio en diferentes grados de conversión controlada. Las partículas de carbonato cálcico biogénico y las de fosfatos cálcicos de ambos grupos (cáscara sin tratamiento y cáscara con NaClO) presentaron compatibilidad con las células MG-63 y m17.ASC, promoviendo también la diferenciación osteogénica de m17.ASC.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El método hidrotermal permite transformar la cáscara de huevo en fases de fosfato de calcio. Dentro de este proceso, la preservación de la matriz orgánica influye sobre las características de las partículas transformadas, en particular, a nivel morfológico. Este efecto de la matriz orgánica podría utilizarse en la síntesis de biomateriales microestructurados de fosfato de calcio. Adicionalmente, las partículas obtenidas presentan excelentes propiedades biológicas. De esta manera se contribuye al desarrollo sostenible de industrias intensivas en el uso del huevo, transformando las cáscaras en materiales con aplicaciones clínicas en medicina y odontología.

Agradecimientos: Subvención ref. PCI2020-112108 financiada por MCIN/AEI/10.13039-/501100011033 (España) del proyecto CASEAWA - ERA-NET Cofund BlueBio H2020 y "NextGenerationEU".

REFERENCIAS

- Hincke, M., Nys, Y., Gautron, J., Mann, K., Rodríguez-Navarro, A., McKee, M. (2011): The eggshell: structure, composition and mineralization. *Front Biosci.*, **17** (4), 1266-80. DOI: 10.2741/3985.
- Nys, Y., Gautron, J., García-Ruiz, J., Hincke, M. (2004) : Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins. *Comptes Rendus Palevol.*, **3** (6-7), 549-562. DOI: 10.1015/j.crpv.2004.08.002.
- Tietz, N.W., Burtis, C.A., Ashwood, E.R. and Saunders, W.B. (1999): *Textbook of Clinical Chemistry*. 3rd Edition, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 676-684.
- Qiu, J. & Jia, Y. (2021): -2 Synthesis Methods. In "In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Persistent Phosphors", Woodhead Publishing. Sawston, Cambridge, 31-67.
- Verwilghen, C., Chkir, M., Rio, S., Nzihou, A., Sharrock P., Depelsenaire, G. (2009): Convenient conversion of calcium carbonate to hydroxyapatite at ambient pressure. *Mater. Sci. Eng. C.*, **29** (3), 771-773.
- Waheed, M., Yousaf, M., Shehzad, A., Inam-Ur-Raheem, M., Khan, M., Khan, M., Ahmad, N., Aadil, A. (2020): Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review. *Trends Food Sci Technol.*, **106**, 78-90. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.10.009.

Caracterización del color y composición en sílex para su agrupación y comparación.

María de Uribe-Zorita (1), Pedro Álvarez- Lloret (1), Silvia Bottura (2), Celia Marcos (1*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33007, Oviedo (España)

(2) HERCULES Laboratory. Universidade de Évora, 7000-809, Évora (Portugal)

* corresponding author: cmarcos@uniovi.es

Palabras Clave: Sílex, Color, Reflectancias, CIELab, SPSS. **Key Words:** Chert, Color, Reflectances, CIELab, SPSS.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El sílex es una roca de composición silíceo cuya fase mayoritaria es la sílice micro a criptocristalina además de otras fases presentes (micas, carbonatos, óxidos de hierro, etc.) así como materia orgánica que otorga a los sílex tonalidades oscuras (Luedtke, 1992). El sílex muestra una gran variabilidad de color y textura a lo largo de una misma formación geológica, como señalaron Frederick & Ringstaff (1994). El sílex es uno de los materiales más importantes empleados como recurso por los hombres de la Edad de Piedra debido a su prevalencia en los depósitos del Cuaternario en la superficie terrestre, a su relativa abundancia en yacimientos arqueológicos y a sus propiedades físicas y mecánicas. Aunque en las dos últimas décadas se han utilizado cada vez más datos como el análisis elemental y de fases, el color es una de las características más utilizadas en los estudios arqueológicos para diferenciar y describir el sílex. Esta propiedad es compleja de determinar, ya que depende de muchos factores: la percepción de la persona que lo observa, la fuente de luz externa que proporciona la iluminación, la composición, estructura y textura del sílex.

El objetivo de este estudio es cuantificar los parámetros del color y analizar su correlación con la composición química en una colección de sílex de diferentes afloramientos. El propósito final es disponer de una amplia referencia de color de sílex de diferentes procedencias geográficas y geológicas que sea útil en estudios de caracterización de utensilios arqueológicos.

METODOLOGÍA

Las muestras de sílex caracterizadas en este estudio pertenecen a afloramientos de distintas localizaciones geográficas, principalmente europeas y americanas. La composición de los elementos expresada en óxidos (%) se ha obtenido mediante fluorescencia de rayos X con un equipo Shimadzu EDX-720. Las coordenadas cromáticas se han obtenido a partir de las reflectancias de los sílex medidas con un espectrofotómetro Edinburgh Instrument FS5 en el rango de 300-800 nm, a intervalos de 5 nm. Para la representación de las coordenadas cromáticas se ha usado el diagrama CIE 1931. La codificación RGB y la temperatura de color CCT (K) se han obtenido mediante el conversor NIX. El análisis clúster del color y la correlación entre el color y la composición se han calculado con el programa estadístico SPSS (IBM SPSS Versión 24).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la cuantificación de los parámetros del color y la composición en óxidos de las muestras de sílex se presentan en la Tabla 1. La correlación Pearson entre el CCT(K) y la composición en óxidos de los sílex estudiados (Tabla 2) es, en general, muy baja, excepto para el Fe_2O_3 (-0,8), el TiO_2 (-0,6) y SiO_2 (0,7). En el dendrograma de CCT (K) (Figura 1) se han establecido 3 grupos, concordantes con los grupos establecidos en el gráfico CIE 1931 (recuadro de la Figura 1). Muestras de sílex de color negro no se han considerado porque quedan fuera del gráfico CIE.

En conclusión, el color de los sílex estudiados presenta pocas variaciones entre ellos ya que sus coordenadas cromáticas son muy próximas debido a que la composición elemental es parecida en todos ellos. Este comportamiento del color en los sílex estudiados hasta ahora parece que será tendencia para otros,

independientemente de su procedencia y origen. Es probable que diferencias más acusadas entre los sílex puedan obtenerse a partir de reflectancias medidas en regiones del infrarrojo, trabajo previsto llevar a cabo próximamente.

Muestras	Localización	Óxidos (%)									RGB	CCT (K)
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	SrO	ZrO ₂		
10067	1	93.3	0.1	5.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		5002
14615	2	74.8	1.4	13.0	8.1	2.0	0.2	0.4	0.0	0.0		5120
1743	3	96.0	1.9	0.0	0.3	1.3	0.0	0.2	0.0	0.0		4991
18176	4	94.6	0.0	5.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0		4887
18185	5	88.7	0.5	7.2	2.9	0.3	0.1	0.2	0.0	0.0		4832
26360	3	95.1	0.1	4.4	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0		4704
26407	6	95.0	1.4	0.0	1.7	1.3	0.0	0.1	0.0	0.0		4239
2835	7	97.6	0.0	2.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0		5017
3295	3	91.6	0.3	7.2	0.6	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0		4833
6343	8	95.1	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		5198
7182	9	98.1	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0		5254
7186	3	95.8	0.0	4.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		4797
7191	10	83.3	0.8	11.4	3.1	1.2	0.0	0.1	0.0	0.0		4921
7195	9	70.4	0.8	25.6	0.6	2.4	0.1	0.2	0.0	0.0		4111
7209	10	94.0	0.0	5.7	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0		4981

Muestras	Localización	Óxidos (%)									RGB	CCT (K)
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	SrO	ZrO ₂		
7212	11	52.0	0.4	44.2	2.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0		5040
7219	12	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		4909
7606	3	79.2	10.1	8.5	1.7	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0		4811
ARA3-18	13	96.9	0.9	0.0	1.3	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0		4877
ASII-43	14	82.3	0.5	10.5	5.3	1.3	0.1	0.0	0.0	0.0		3916
B3-18	15	72.2	1.5	14.0	9.7	2.2	0.1	0.0	0.0	0.0		4088
NMNH 111000	16	99.3	0.0	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0		4153
NMNH 117737-58	17	67.9	2.3	21.6	4.9	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0		5013
NMNH 117777-140	18	42.2	3.0	22.5	6.1	22.5	1.2	0.2	0.0	0.0		5003
NMNH 117787-35	19	93.0	1.3	4.8	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0		4164
NMNH-98502-4	20	92.6	0.6	0.0	2.9	2.2	0.0	0.2	0.0	0.0		4776
S3	21	95.1	2.1	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		4726
V3-15	22	94.3	0.2	5.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		4867

Tabla 1. Resultados obtenidos de la cuantificación de los parámetros del color y la composición en óxidos de las muestras de sílex. Localización: 1 Sants-Montjuïc, Barcelona; 2 Pontils, Tarragona; 3 Área Metropolitana y Corredor de Henares, Madrid; 4 Sisante, Cuenca; 5 Sant Pere de Rùdebilles, Barcelona; 6 Lorca, Murcia; 7 Rubí, Barcelona; 8 L'Hospitalet de Llobregat, Barcelona; 9 Gràcia, Barcelona; 10 Les Borges Blanques, Lleida; 11 Dordogne, Francia; 12 Libourne, Francia; 13 Arangas, Asturias; 14 Asiego, Asturias; 15 Ballota, Asturias; 16 Arizona, EEUU; 17 Northern Guarico-Lake Valencia Area, Venezuela; 18 Venezuela; 19 Montana, EEUU; 20 Texas, EEUU; 21 Sotres, Asturias; 22 Vidiago, Asturias.

Pearson	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	SrO	ZrO ₂
CTT	0.7	-0.3	-0.5	-0.6	-0.8	-0.6	-0.1	0.4	-0.3

Tabla 2. Correlación de Pearson entre el parámetro CCT(K) y la composición expresada en óxidos de las muestras de sílex.

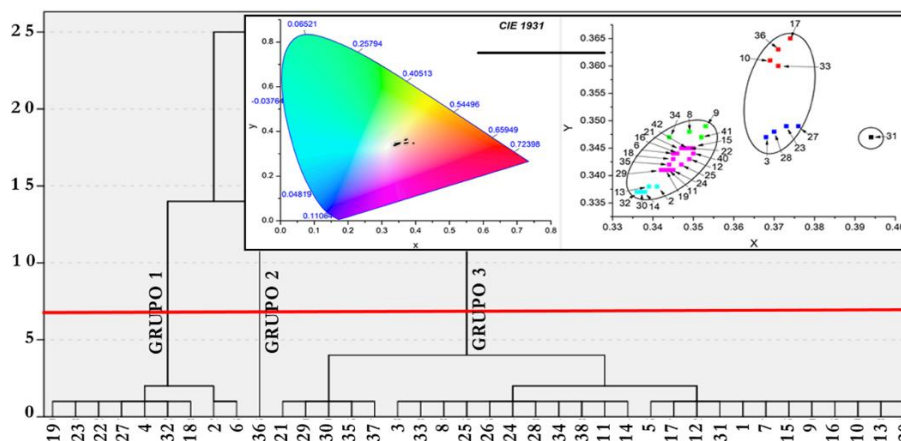


Fig 1: Dendrograma de CCT(K) obtenido con el método de enlace dentro de grupos y la distancia euclídea al cuadrado, y representación gráfica en el sistema CIE 1931 de las coordenadas cromáticas de los sílex estudiados. N° muestra: 19- NMNH_11787-35; 23- NMNH115681-35; 22- NMNH111000; 27- 16681; 4- b3; 32- 7191; 18- 26407; 32- 7195; 18- 26407; 2- AN1-5; 6- ASI1-43; 36- Cabo de gata; 21- NMNH98502-5; 29- 6343; 30- 7182; 35- Cerro Almodv B; 37- La marañosa; 3- AN2-6; 33- 7209; 8- 1743; 25- NMNH117777-140; 26- 10067; 24- NMNH117737-58; 28- 2835; 34- Cerro Almodv no B; 38- 1739; 11- 7212; 14- 14615; 5- SA-15S3; 17- 26370; 12- 7219; 31- 7191; 1- V3; 7- ARA-18; 15- 18176; 9- 3295; 16- 18185; 10- 7186; 13- 7606; 20- NMNH98502-4.

REFERENCIAS

Luedtke, B.E. (1992): An Archaeologist's Guide to Chert and Flint. Archaeological Research Tools 7. Institute of Archaeology, University of California, Los Angeles.
 Frederick, C.D. & Ringstaff, C. (1994): Lithic resources at Fort Hood: Further investigations. In: W.N. Trierweiler (Ed.), Archaeological Investigations on 571 Prehistoric Sites at Fort Hood, Bell and Coryell Counties, Texas. Mariah Associates Inc.: Austin, TX, USA.
 CIE 1931 <http://sciapps.sci-sim.com/CIE1931.html>
 Conversor NIX <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>

Alteration processes in Deception Island volcano (Antarctica), a first step in the study of the current hydrothermal system

Oriol Vilanova (1), Helena Albert (1), Adelina Geyer (2), Meritxell Aulinas (1), Guillem Gisbert (1*), Raquel Arasanaz (2), Jordi Ibañez-Insa (2), Antonio Polo-Sánchez (3), Antonio Álvarez-Valero (3), Olga Prieto-Ballesteros (4)

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

(2) Geosciences Barcelona (GEO3BCN-CSIC), 08028, Barcelona (Spain)

(3) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (Spain)

(4) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), 28850, Torrejón de Ardoz (Spain)

*corresponding author: egisbertp@ub.edu

Palabras clave: Isla Decepción, volcán, alteración, sistema hidrotermal. **Key words:** Deception Island, volcano, alteration, hydrothermal system.

INTRODUCTION AND GEOLGICAL OVERVIEW

Hydrothermal systems play an important role on the type and location of post-collapse volcanic activity in volcanic caldera systems (Martí et al., 2016; Acocella, 2021; Einarsson et al., 2022). Progressive hydrothermal alteration and mineral precipitation can modify the physical properties and mechanical behaviour of the affected rocks (Bons et al., 2022); among other effects, this can result in increased probabilities of phreatic or hydrothermal explosive eruptions due to changes in rock porosity and permeability.

In this work we focus on the study of rock alteration within the hydrothermal system of Deception Island, which is one of the most active volcanoes in Antarctica with more than 20 eruptions and three documented unrest periods over the past two centuries (Pedrazzi et al., 2018). The history of the island is divided into the pre-caldera, the syn-caldera and the post-caldera stages by a caldera-forming event dated at $3,980 \pm 125$ cal yr BP (calibrated years before the present; based on tephrochronology, sedimentological studies and ^{14}C dating (Antoniades et al., 2018) which had a strong effect on the magmatic and volcanic evolution of the island (Geyer et al., 2019).

After the caldera-forming event, the activity on the island has been characterized by monogenetic magmatic and phreatomagmatic eruptions (Pedrazzi et al., 2018), and the development of a hydrothermal system in the Port Foster area (the caldera depression). Although the past and current volcanic activity has been largely studied, no detailed research of the hydrothermal fluid circulation has been done so far. For this reason, the aim of this work is to shed further light in the dynamics of the Deception Island hydrothermal system. This is done by studying representative samples of magmatic rocks from both the pre-caldera (Fumarole Bay Formation and Basaltic Shield Formation) and the syn-caldera stages (Outer Coast Tuff Formation), which currently form the upper crust of the island and where the hydrothermal system is suspected to be hosted (Ben-Zvi et al., 2009; Geyer et al., 2019; Martí et al., 2013).

METHODOLOGY

We have conducted a mineralogical and petrological study of pre- and syn-caldera rocks by using optical (Zeiss - Axiophot) and back-scattered electron (Hitachi - TM4000) microscopes. We have also used X-Ray Diffraction (XRD) and microRaman spectroscopy to complete the mineralogical study.

RESULTS

In the Fumarole Bay Formation (pre-caldera) the deposits of pyroclastic density currents and hyaloclastites are pervasively altered; the palagonitisation of the glasses is extensive and the precipitation of secondary phases is widespread. The mineral phases related to alteration which have been identified are predominantly smectite and zeolites (such as analcime, chabazite and phillipsite); other less common phases such as offretite, clinoptile and tobellite are also present. In addition, secondary phases have been found such as intergranular and intragranular

calcite and apatite. On the other hand, in rocks of the lava flows and scoria deposits from the pre-caldera stage the alteration is also extensive but not as much as in the pyroclastic and hyaloclastic deposits; in these we have found smectite, magnesite and, occasionally, phenocrysts altered to smectite. Regarding syn-caldera deposits, in rocks of the Outer Coast Tuff Formation the alteration is not very pervasive and is equally distributed throughout all the localities, except for the deposits sampled at the SE Point, which have a more extensive and pervasive alteration. These deposits display palagonitisation, and alteration mineral phases such as smectite, zeolites and, occasionally, calcite.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The alteration processes that have affected pre-caldera deposits are related to low temperature (< 200°C, constrained by the alteration mineral association) fluids, which have produced pervasive palagonitisation and precipitation of smectite and zeolite; in some samples, carbonate is also present. This alteration is interpreted as having affected rocks located within the first 500-600 meters depth of the pre-caldera shield volcano, where the upper part of the sequence would have been affected by low-temperature acidic hydrothermal fluids that would have caused the dissolution of some phenocrysts and the consequent precipitation of magnesite. Syn-caldera deposits are characterised by an extensive palagonitisation, with smectite and minor zeolite also precipitating. This is interpreted as resulting from syn-depositional and meteoric alteration. Therefore, we suggest that in the studied syn-caldera samples there is no evidence of persistent hydrothermal alteration that could be related to the current hydrothermal system. It would be necessary to do a further exhaustive sampling in the areas with fumaroles and heated ground to better discuss the extension of the hydrothermal system.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the CSIC Interdisciplinary Thematic Platform (PTI) Polar zone Observatory (PTI-POLARCSIC) activities. This research was partially funded by the MINECO VOLCLIMA (CGL2015-72629-EXP) and HYDROCAL (PID2020-114876GB-I00) MCIN/AEI/10.13039/501100011033 research projects. O. Vilanova is supported by the PREDOCS-UB grant.

REFERENCES

- Antoniades, D., Giralt, S., Geyer, A., Álvarez-Valero, A. M., Pla-Rabes, S., Granados, I., Liu, E. J., Toro, M., Smellie, J. L., Oliva, M. (2018): The timing and widespread effects of the largest Holocene volcanic eruption in Antarctica. *Scientific Reports*, **8**, 1–11. DOI: 10.1038/s41598-018-35460-x.
- Ben-Zvi, T., Wilcock, W. S. D., Barclay, A. H., Zandomenighi, D., Ibáñez, J. M., Almendros, J. (2009): The P-wave velocity structure of Deception Island, Antarctica, from two-dimensional seismic tomography. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **180**, 67–80. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2008.11.020.
- Bons, P. D., Cao, D., de Riese, T., González-Esvertit, E., Koehn, D., Naaman, I., Sachau, T., Tian, H., Gomez-Rivas, E. (2022): A review of natural hydrofractures in rocks. *Geological Magazine*, **159**, 1952–1977. DOI: 10.1017/s0016756822001042.
- Geyer, A., Álvarez-Valero, A. M., Gisbert, G., Aulinas, M., Hernández-Barreña, D., Lobo, A., Martí, J. (2019): Deciphering the evolution of Deception Island's magmatic system. *Scientific Reports*, **9**, 1–14. DOI: 10.1038/s41598-018-36188-4.
- Martí, J., Geyer, A., Aguirre-Díaz, G. (2013): Origin and evolution of the Deception Island caldera (South Shetland Islands, Antarctica). *Bulletin of Volcanology*, **75**, 1–18. DOI: 10.1007/s00445-013-0732-3.
- Pedrazzi, D., Németh, K., Geyer, A., Álvarez-Valero, A. M., Aguirre-Díaz, G., Bartolini, S. (2018): Historic hydrovolcanism at Deception Island (Antarctica): implications for eruption hazards. *Bulletin of Volcanology*, **80**, 11. DOI: 10.1007/s00445-017-1186-9.

Mineralogía del Sc en los depósitos de lateritas de Ni-Co de Moa Bay (Cuba)

Cristina Villanova-de-Benavent (1*), Diego Domínguez-Carretero (1), Thomas Aiglsperger (2), Xavier Llovet (3), Joaquín A. Proenza (1)

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

(2) Department of Civil Engineering and Natural Resources. Luleå University of Technology, SE 97187, Luleå (Suecia)

(3) Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

* corresponding author: cvillanovadb@ub.edu

Palabras Clave: Sc, goethita, maghemita, oxihidróxidos de Mn, meteorización. **Key Words:** Sc, goethite, maghemite, Mn-oxyhydroxides, weathering.

INTRODUCCIÓN

El escandio (Sc), incluido por varios autores dentro de los elementos de las tierras raras (ETR), es considerado una materia prima crítica estratégica (European Commission, 2023) por sus aplicaciones en la industria aeroespacial (aleaciones de Sc-Al), y en la generación y almacenamiento de energías renovables (p.ej., pilas de combustible de óxido sólido o SOFC, en inglés). La criticidad del Sc se acentúa debido a que actualmente su tasa de entrada de reciclaje al final de su vida útil (EOL-RIR, por sus siglas en inglés) es del 0% (European Commission, 2023). Por otra parte, debido a sus características geoquímicas, se encuentra en proporciones muy bajas y muy disperso en la corteza terrestre (21.9 ppm Sc, Samson & Chassé, 2016). Por eso, siempre se extrae como subproducto de otros metales y materias primas (p. ej., Fe, REE, Ti, Zr, U, Ni, apatito, Al; USGS, 2022).

Aproximadamente el 90 % de la producción mundial de Sc proviene del depósito de REE-Fe-Nb de Bayan Obo (China), seguido por los complejos carbonatíticos-alcalinos de Rusia y Ucrania. A parte de estos yacimientos primarios, existen importantes recursos de Sc en depósitos secundarios, principalmente en lateritas formadas a partir de la meteorización de complejos de tipo Ural-Alaska (p.ej., Chassé et al., 2016) y a partir de complejos ofiolíticos (p.ej., Aiglsperger et al., 2016). De hecho, en el depósito laterítico de Ni-Co de Taganito (Filipinas), se están recuperando 7-8 toneladas/año de óxido de Sc por lixiviación ácida (USGS, 2022).

Este trabajo tiene como objetivos estudiar los minerales portadores de Sc en los depósitos lateríticos de Ni-Co del distrito de clase mundial de Moa Bay (SE Cuba), mediante análisis químico de roca total (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente o ICP-MS, y fluorescencia de rayos X o XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microsonda electrónica (EMP). Para ello, se han investigado dos perfiles lateríticos de Ni-Co: i) Yagrumaje Norte, de tipo óxido, caracterizado por un horizonte limonítico de gran potencia (y un horizonte saprolítico de poco espesor); y ii) Yamanigüey, de tipo silicato hidratado, con un importante desarrollo del horizonte saprolítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el perfil de tipo óxido de Yagrumaje Norte, el mayor contenido en Sc se encuentra en la parte alta del horizonte limonítico (~ 100 ppm). Por otro lado, en el perfil de tipo silicato hidratado de Yamanigüey, el contenido en Sc es ligeramente menor que en Yagrumaje Norte (> 100 ppm). La mayor concentración de Sc se encuentra también en el horizonte limonítico, pero en este caso, cerca del contacto con el horizonte saprolítico. Estos valores de Sc son comparables a los obtenidos anteriormente por Aiglsperger et al. (2016) en lateritas de Moa Bay (Cuba) y del distrito minero de Falcondo (República Dominicana).

Geoquímicamente, el Sc presenta una buena correlación positiva con el Fe₂O₃ (R²=0.97), Al₂O₃ (0.80) y MnO (0.80), y negativa con el MgO (0.87) y la SiO₂ (0.77). Estas correlaciones sugieren que las fases portadoras de Sc son mayoritariamente oxihidróxidos de Fe y de Mn.

Los análisis de EMP, realizados a 20 kV y 20 nA, con un haz de 5 µm de diámetro y una duración aproximada de 10 minutos, usando tres espectrómetros para Sc, permiten un límite de detección de alrededor de 50 ppm Sc, indican que la goethita es el principal portador de Sc (con valores entre 96 y 236 ppm Sc), y que los oxihidróxidos de Mn (compuestos intermedios entre asbolana y litioforita) también pueden contener importantes cantidades de Sc (88 ppm Sc). En cambio, el Sc en la hematites y la maghemita está por debajo del límite de detección de la EMP (Fig. 1). Cabe destacar que las goethitas más ricas en Sc también lo son en Al.

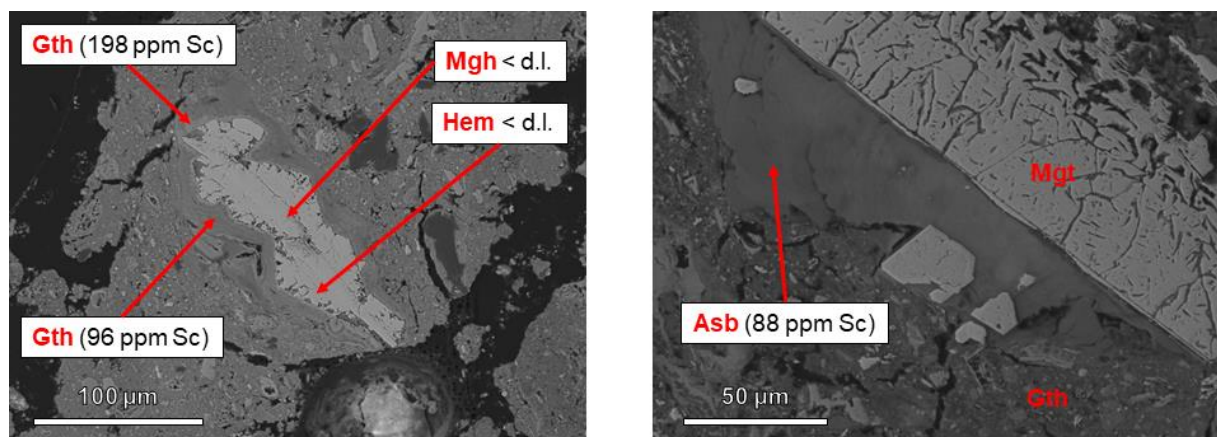


Fig 1. Imágenes de electrones retrodispersados de los principales portadores de Sc en los depósitos de lateritas níquelíferas de Moa Bay (Cuba). Los valores en ppm de Sc corresponden a datos de EMPA. Leyenda: Gth-goethita, Hem-hematites, Mgh-maghemita, Mgt-magnetita, Asb-asbolana

CONSIDERACIONES FINALES

En primer lugar, los depósitos lateríticos de Ni-Co de Moa Bay (Cuba) son una potencial fuente de Sc como subproducto de la extracción de Ni y Co, especialmente el horizonte limonítico, ya que contiene las mayores concentraciones de estos tres elementos. En segundo lugar, este trabajo pone de manifiesto que la mineralogía de Sc en los perfiles lateríticos de Ni-Co es compleja, y que los mayores contenidos de Sc se encuentran en goethita rica en Al y en compuestos intermedios asbolana-litioforita. Su correcta identificación es crucial para comprender la movilidad de este elemento en los ambientes supergénicos, y tiene implicaciones en el diseño de procesos de extracción eficientes. Finalmente, son necesarios estudios de mayor resolución que permitan establecer cómo se encuentra el Sc en estas fases minerales portadoras, ya sea en solución sólida (p.ej., Levard et al., 2018), adsorbido en la superficie (Chassé et al., 2016) o como nanopartículas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una contribución al proyecto de I+D+i PID2019-105625RB-C21 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/, y las “Ayudas Predoctorales 2020” (PRE 2020-092140) del Ministerio de Ciencia e Innovación”.

REFERENCIAS

- Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F., Ďurišová, J. (2016): Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **73**, 127–147.
- Chassé, M., Griffin, W.L., Y. O'Reilly, S., Calas, G. (2016): Scandium Speciation in a World-Class Lateritic Deposit. *Geochem. Persp. Lett.*, **3**, 105-114.
- European Commission (2023): Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020.
- Levard, C., Borschneck, D., Grauby, O., Rose, J., Ambrosi, J.P. (2018): Goethite, a tailor-made host for the critical metal scandium: The $\text{Fe}_x\text{Sc}_{(1-x)}\text{OOH}$ solid solution. *Geochem. Persp. Lett.*, **9**, 16-20.
- Samson, I.M. & Chassé, M. (2016): Scandium, en: White, W.M. (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland, p. 1–5.
- USGS (2022): Mineral Commodity Summaries – Scandium.



Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

Sociedad Española de Mineralogía
Museo Geominero del Instituto Geológico y
Minero de España
Ríos Rosas, 23
28003 Madrid

Organizadores y patrocinadores:



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID