

XXXIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía
XXVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas

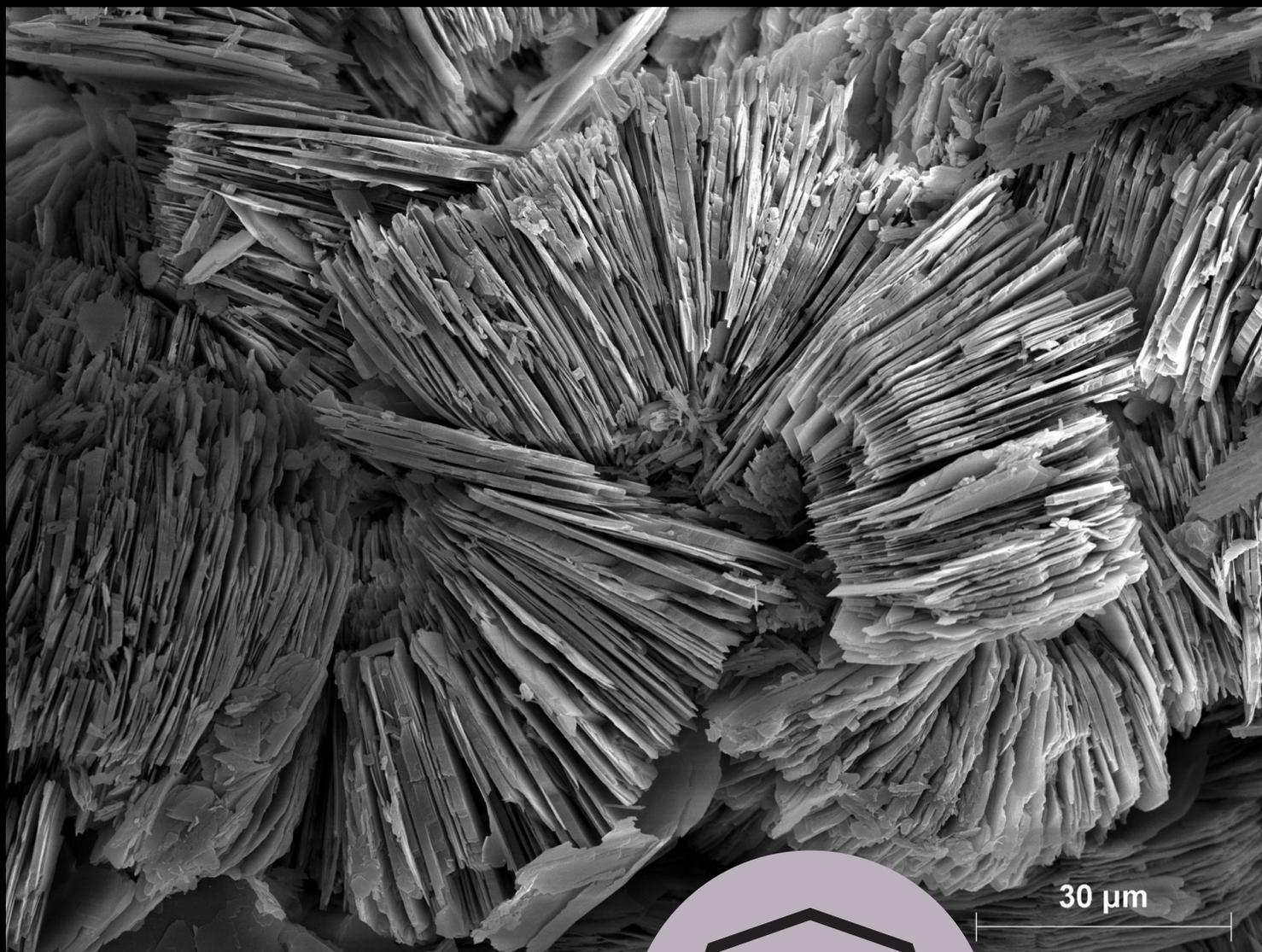
ISSN: 2659-9864



macla nº **26** junio '22

SEM-SEA 2022

Baeza (Jaén), del 28 de junio al 1 de Julio



30 μm

Caolinita vermiforme. Arenisca de Salas de los Infantes (Burgos). Autora: Emilia García Romero.
Imagen del archivo de imágenes de la SEA (<https://www.sea-arcillas.es>)



macla

Revista de la Sociedad Española de Mineralogía



I. Sumario

X. Presentación

XII. Comité Organizador y Comité Editorial

XIII. Comité Científico

CONFERENCIAS PLENARIAS

1. La contaminación del suelo por la minería metálica de la Faja Pirítica Ibérica

Juan Carlos Fernández Caliani

3. Desde el manto terrestre hasta Cumbre Vieja (La Palma): La erupción volcánica de 2021

José Mangas Viñuela

5. Designed structure and functions of the hybrids between smectites and water-soluble polymer

Makoto Ogawa

COMUNICACIONES

8. Arcillas magnéticas autigénicas y posibles implicaciones sísmicas en la Falla de Padul

Isabel Abad, Fernando Nieto, Matías Reolid, Juan Jiménez-Millán

10. Últimas fases de exhumación registradas en la falla de Bedmar - La Golondrina (Cordillera Bética)

Isabel Abad, Mario Sánchez-Gómez

12. The role of siderite on abiotic nitrite reduction by dissolved Fe(II)

Alex Abu, Cristina Domènech, Raúl Carrey, Dídac Navarro-Ciurana, Rosanna Margalef-Martí, Neus Otero

14. Formación de carbonatos en medios costeros asociados a la alteración de residuos siderúrgicos (Playa de Portazuelos, Asturias)

Pedro Álvarez-Lloret, Emma Quijada, Alejandro Cearreta

16. Movimientos del terreno en Barberà de la Conca: datos texturales, mineralógicos y geoquímicos

Sandra Amores, Àngels Canals, Neus Otero, Joan Martínez Bofill

18. Evaluación del riesgo ecotoxicológico en suelos afectados por actividades mineras en la Faja Pirítica mediante aplicación de bioensayos

Óscar Andreu-Sánchez, José María Esbrí-Victor, Luz García Lorenzo, Xabier Arroyo Rey, Mario Iglesias-Martínez, Elena Crespo-Feo, Pedro Castiñeiras, Ramón Sánchez-Donoso, Nuria Ruiz-Costa

20. Optimización a escala de laboratorio del proceso de concentración de celestita utilizando hidrociclón y medios densos

Noemi Ariza-Rodríguez, Alejandro Rodríguez Navarro, Mónica Calero de Hoces, Mario Jesús Muñoz Batista



22. Comportamiento de áridos reciclados finos de hormigón en ensayos de remediación de drenaje ácido de minas

Cinta Barba-Brioso, Jesús Jiménez, Joaquín Delgado, Domingo Martín, Antonio Romero-Baena, Isabel González

24. Modelización computacional de la reacción de protólisis de la superficie de filosilicatos

María José Bentabol, Carlos Pérez del Valle, Alexander E.S. Van Driessche, Alfonso Hernández-Laguna, F. Javier Huertas

26. Modelo petrogenético de las mineralizaciones de Sn-W asociadas al domo de Martinamor (Salamanca): planteamiento del problema

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

28. Procesos de cristalización de carbonatos de sodio y potasio en calcarenita

Sarah Bonilla-Correa, Encarnación Ruiz-Agudo, Carlos Rodríguez-Navarro

30. Arsenic distribution and mobility in mine wastes at different weathering stages

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

32. Cementation processes of arsenic-bearing mine wastes to mitigate environmental risks

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

34. Preliminary study on encapsulation processes of antimony mine wastes

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

36. Extracción de tierras raras (REE) e ytrio mediante diferentes corrientes de residuos mineros

Carlos R. Cánovas, Fernando Hervás, María Dolores Basallote, Ricardo Millán-Becerro, Francisco Macías

38. Microscale geochemical data as a proxy of weathering of mineralized sedimentary rocks

Sergio Carrero, Sarah Slotznick, Sirine C. Fakra, Ben Gilbert

40. Cambios en la mineralogía y microestructura de las conchas de moluscos con la temperatura

Mercedes Checa Ros, Alejandro B. Rodríguez Navarro, Antonio G. Checa González, Pedro Álvarez-Lloret, Giuseppe Cultrone

42. Density functional theory study of the crystal structure and infrared spectrum of Ettringite

Francisco Colmenero, Ana María Fernández, Tiziana Missana, Oscar Almendros

44. Análisis mineralógico y génesis del yacimiento de arcillas fibrosas del Mioceno medio-superior de la Cuenca de Almazán (Arcos de Jalón, Soria)

L. Samuel Cristóbal, Carmen Benedicto, Blanca Bauluz

46. Mineralogía secuencial en la caracterización de residuos de tratamiento de drenaje ácido de minas del Distrito minero Zaruma-Portovelo (Ecuador)

Joaquín Delgado, Cinta Barba-Brioso, Antonio Romero-Baena, Diana Ayala

48. Evaluación de la calidad mineral de polvos de talco como agentes para aplicación cosmética

Rafael Delgado, María Virginia Fernández-González, Manuel Sánchez-Marañón, Miguel Soriano, Juan Manuel Martín-García, Alberto Molinero, M^a Isabel Carretero



50. Mineralogía del proceso de enriquecimiento supergénico de Co en los depósitos lateríticos de Ni tipo silicato hidratado

Cristina Domènech, Cristina Villanova-de-Benavent, Joaquín A. Proenza, Esperança Tauler, Laura Lara, Salvador Galí, Josep M. Soler

52. (Nano)-partículas de Au-Ag en sulfuros masivos volcanogénicos de la ofiolita de Habana-Matanzas, Cuba

Diego Domínguez-Carretero, Joaquín A. Proenza, José María González-Jiménez, Antonio García-Casco

54. Potencial de acidificación y lixiviación de elementos traza en tecnosuelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández Landero, Juan Carlos Fernández Caliani, Inmaculada Giráldez Díaz, Emilio Morales Carrillo de Albornoz, Cinta Barba-Brioso, Isabel González Díez

56. Aproximación experimental a la formación de yacimientos de celestina: El efecto del bario

Pablo Forjanés, José Manuel Astilleros García-Monge, Lurdes Fernández-Díaz

58. Posibilidades termocronológicas de gneises migmáticos en Prádena del Rincón (Madrid, Sistema Central)

Sonia García de Madinabeitia, José Ignacio Gil Ibarguchi, Aratz Beranoaguirre

60. Mineralogía de arcillas en horizontes argílicos en la comarca de la Ribera en Valencia

Laura García-España Soriano, María Desamparados Soriano Soto, Vicente Pons Martí

62. VNIR-SWIR spectroscopic study of samples from the sepiolite-palygorskite polysomatic series

Javier García-Rivas, Emilia García-Romero, Ángel Santamaría-López, Mercedes Suárez

64. Estudio de la microfracturación del basalto de Miraflores (Panamá)

Emilia García-Romero, Fátima Linares, Mariano Yenes, José Nespereira, Mercedes Suárez

66. ¿Qué es la dickita?

Andrea García Vicente, Adrián Lorenzo Hernández, Juan Morales Sánchez-Migallón, Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios

68. Electrically conductive carbon-sepiolite nanocomposites from citrus wastes

Marwa Gatrouni, Margarita Darder, Pilar Aranda

70. Mineral precipitation and hydrochemical evolution through evaporitic processes in soda brines

Melese Getenet, Juan Manuel García-Ruiz, Fermín Otálora, Franziska Emmerling, Dominik al-Sabbagh

72. Zonación mineralógica y textural del yacimiento sedimentario-exhalativo de tipo distal de Santa Lucía (NO de Cuba)

David Gómez-Vivo, Fernando Gervilla, Rebeca Hernández-Díaz, Antonio Azor

74. Evolución del fluido en el sistema porfídico de Capsize, NE de Queensland, Australia

Adrián González García, Lorena Ortega Menor, Isaac Corral Calleja

76. Nanomineralogía de metales traza en piritas de depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica

José María González-Jiménez, Lola Yesares, Rubén Piña, Reinaldo Sáez, Gabriel Ruiz de Almodóvar, Fernando Nieto, Sergio Tenorio



78. Depósitos tipo skarn en el Macizo Ultramáfico de Ronda, provincia de Málaga

Igor González Pérez, José María González Jiménez, Fernando Gervilla, Isabel Fanlo, Fernando Tornos, Enrique Arranz

80. Evaluación probabilística del riesgo para la salud por exposición a elementos potencialmente tóxicos en sedimentos afectados por actividades mineras en Panamá (Remance)

Ana Cristina González-Valoys, Samantha Jiménez-Oyola, José María Esbrí, Jonatha Arrocha, Tisla Monteza-Destro, Miguel Vargas-Lombardo, Raimundo Jiménez-Ballesta, Francisco Jesús García-Navarro, Pablo Higuera

82. REE geochemical exploration in magmatic felsic rocks and carbonatites of the Fuerteventura Island (Canary Islands, Spain)

Diego Greca, Luis Quevedo, José Mangas

84. Espectroscopías aplicadas al estudio de materiales arqueológicos fenicios

Noelia Gutiérrez Hernández, María Asunción Alías Linares

86. Transformaciones microtexturales de esmectita a illita, en presencia de amonio

F. Javier Huertas, María José Bentabol, Alexander E.S. Van Driessche

88. The effect of temperature on the preparation of hydrocalumite under microwave irradiation from aluminum saline slag

Alejandro Jiménez, Alexander Misol, Miguel Ángel Vicente, Vicente Rives, Antonio Gil

90. Analysing oxygen and hydrogen isotopes in clay minerals from Lower Cretaceous palaeosols by NanoSIMS: first palaeoclimatic results

Elisa Laita, Maria Angels Subirana, Dirk Schaumlöffel, Alfonso Yuste, Blanca Bauluz

92. Evidencias mineralógicas de la fuente de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Rafael León, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas, Ricardo Millán-Becerro, Jonatan Romero-Matos, José Miguel Nieto

94. Estudio de los materiales de construcción en la Salitrera de Santa Laura (Tarapacá, Chile)

María López Gómez, Giuseppe Cultrone, Patricia Martínez Ramírez

96. Reacciones de carbonatación y decarbonatación en las metaserpentinitas del macizo ultramáfico de Cerro Blanco, Sierra Nevada

Vicente López Sánchez-Vizcaíno, José Alberto Padrón-Navarta, Casto Laborda López, María Teresa Gómez-Pugnaire, Manuel Menzel, Carlos J. Garrido

98. Mineralogía y cristalografía de esmectitas trioctaédricas

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

100. Estudio arqueométrico del abrigo de arte parietal de Lepenicë (Albania)

Alba Losada García, Juan Morales Sánchez-Migallón, Teresa Rivas Brea, Mercedes Suárez Barrios

102. Methodological approach for the estimation of the experimental surfactant:clay ratio in the production of large-scale organo-mineral complexes

Fernando Madrid, Tomás Undabeytia



104. Caracterización biogeoquímica de la afectación al suelo del área de la mina del Quinto del Hierro, Almadenejos, Ciudad Real

María Mercedes Madrid Illescas, José María Esbrí Víctor, Ana Cristina González Valoys, Saturnino Lorenzo Álvarez, José Ignacio Barquero, Pablo León Higuera

106. Estudio experimental de precipitación de calcita en presencia de Sr, Cs y Li

Pedro Marín Troya, Carlos Espinosa Enríquez de Luna, Pedro Álvarez-Lloret, Luis Monasterio-Guillot

108. Influencia de la mineralogía en los inputs de contaminación de As con origen minero en el Mar Menor (Rambla del Beal)

Salvadora Martínez López, María José Martínez Sánchez, Francisco Baños Costa, Lucía Belén Martínez Martínez, Carmen Pérez Sirvent

110. Caracterización de depósitos minerales asociados a fumarolas de la erupción de 2021 en Cumbre Vieja (La Palma)

Javier Martínez Martínez, Berta Ordóñez-Casado, Begoña del Moral, M. Pilar Mata, José F. Mediato Arribas, Juana Vegas, Miguel A. Rodríguez Pascua, Raúl Pérez-López, Rosa M. Mateos, Nieves Sánchez, Inés Galindo

112. Impacto de los procesos microbianos en la corrosión de cobre y en bentonita compactada: en vista a un Almacenamiento Geológico Profundo seguro de los residuos radiactivos

Marcos F. Martínez-Moreno, Cristina Povedano-Priego, Ignacio Jiménez-García, F. Javier Huertas, María Victoria Villar, Fadwa Jroundi, Mohamed L. Merroun

114. Hidróxido simple laminar de zinc/alantoína como fase activa antimicrobiana en películas bionanocomposite de hidroxipropilmetilcelulosa

Esther Marugán, Ediana P. Rebitski, Margarita Darder, Gustavo del Real, Pilar Aranda

116. Composición del material piroclástico de la erupción de 2021 en Cumbre Vieja (Isla de La Palma)

M. Pilar Mata, Berta Ordóñez-Casado, Begoña del Moral, José F. Mediato Arribas, Eva Bellido Martín, Mercedes Castillo, Juana Vegas, Javier Martínez Martínez, Javier Sánchez-España, Raúl Pérez, Nieves Sánchez, Inés Galindo

118. Formación de aragonito mediada por bacterias en el humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España)

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

120. Caracterización geotécnica y mineralógica de bentonitas. Comparativa de distintos métodos de análisis de tamaño de partícula

Marcos Miangolarra Delgado, Mariano Yenes Ortega, Adrián Lorenzo, Emilia García-Romero, Mercedes Suarez Barrios

122. Tratamiento de aguas de mina con residuos generados al depurar lixiviados de la industria de los fertilizantes

Ricardo Millán-Becerro, Sara Romero-Cruz, Rafael Pérez-López, Rafael León, Jonatan Romero-Matos, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías

124. Mineralogía y geoquímica de las facies Keuper en el SO de Andalucía

Adolfo Miras Ruiz, Antonio Romero Baena, Juan de Dios Yáñez Jerónimo



126. Estudio arqueométrico de morteros de las Cetariae XI y XII de Baelo Claudia, Tarifa (Cádiz)

Eduardo Molina-Piernas, Salvador Domínguez-Bella, Javier Martínez-López, Darío Bernal Casasola, Ángel Sánchez-Bellón

128. Carbonation of calcium-magnesium pyroxenes: A reaction-driven fracturing

Luis Monasterio-Guillot, Alejandro Fernández-Martínez, Encarnación Ruiz-Agudo, Carlos Rodríguez-Navarro

130. Influencia de la comunidad microbiana de la bentonita en la biotransformación del Se(IV) y la corrosión del cobre a altas temperaturas

Mar Morales-Hidalgo, Cristina Povedano-Priego, F. Javier Huertas, Isabel Guerra-Tschuschke, Cecilia de la Prada Sánchez, Fadwa Jroundi, Mohamed L. Merroun

132. Geoquímica de niveles carbonatados de la provincia de Granada utilizables para la fabricación de cal hidráulica natural: datos preliminares

Salvador Morales Ruano, Anna Arizzi, Giuseppe Cultrone, Clara Parra Fernández, María Gracia Bagur González

134. Patrones de degradación en murallas en tapia: el uso de matrices de vulnerabilidad y SIG en estudios de caracterización

Mónica Moreno, Rocío Ortiz, Pablo de la Cruz, Pilar Ortiz

136. Comportamiento hidrogeoquímico de las tierras raras (REE) en los drenajes ácidos de minas de Tharsis (España)

Raúl Moreno González, Carlos Ruiz Cánovas, Manuel Olías

138. Estudio en MEB-EDX de la evolución temporal de bentonita MX-80 y FEBEX en contacto con acero

Carlos Mota Heredia, Jaime Cuevas Rodríguez, Ana Isabel Ruiz García, Almudena Ortega Martos, María Jesús Turrero Jiménez, Elena Torres Álvarez, Raúl Fernández Martín

140. Mineralogía del perfil de precipitación en la balsa de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Huelva)

Salud Orden, Francisco Macías, José Miguel Nieto

142. Caracterización geoquímica y mineralógica de sondeos de la Bahía de Portmán (Murcia, España)

Francisco Javier Ortiz Zarco, Luz García Lorenzo, Xabier Arroyo Rey

144. Chemical, mineralogical, and environmental characterisation of stibnite and its alteration products (San Antonio Mine, Badajoz)

Joana Gabriela Paim Figueira, Ascensión Murciego, Esther Álvarez-Ayuso, Jesús Medina, Aurelio Sanz Arranz, Fernando Rull

146. Minerales de la arcilla en suelos de la Península Hurd (Isla Livingston, Islas Shetland del Sur, Antártida)

Marta Pelayo, Thomas Schmid, Francisco Javier Díaz-Puente, Raúl Saldaña, Jerónimo López-Martínez

148. Coeficientes de reparto de Elementos del Grupo del Platino entre fundidos sulfurados y arseniurados

Rubén Piña, Fernando Gervilla, Hassan Helmy, Raúl Fonseca, Chris Ballhaus



150. Inmovilización de selenio influenciada por la microbiota presente en bentonitas tratadas con Se(IV): simulando el escenario de un Almacenamiento Geológico Profundo

Cristina Povedano-Priego, Fadwa Jroundi, Ramiro Vílchez-Vargas, Isabel Guerra Tschuschke, Pier L. Solari, Mohamed L. Merroun

152. El proyecto GLOSARIO-SEA. Traducción y adaptación del glosario de la Clay Minerals Society (CMS)

Manuel Pozo, Rafael Delgado, María José Bentabol, Cristina Villanova-de-Benavent, Adolfo Miras Ruiz, Ana María Fernández, Juan Morales Sánchez-Migallón

154. Variaciones geoquímicas entre bentonitas sódicas cretácicas de la cuenca Neuquina (Argentina)

Manuel Pozo, Telma Musso, Gisela Pettinari, Ana Belén Galán

156. Goethita, maghemita y hematites como menas de Ni y Co en lateritas de tipo óxido: lecciones aprendidas del estudio del distrito de Moa, Cuba

Joaquín A. Proenza, Salvador Galí, Arturo Rojas-Purón, Cristina Villanova-de-Benavent, Diego Domínguez-Carretero, Nathalia Duque-Garcés, Cristina Domènech

158. Petrología y geoquímica de la ofiolita neoproterozoica de Bou Azzer (Marruecos)

Núria Pujol-Solà, Antonio García-Casco, Joaquín A. Proenza, Faouziya Haissen, Helena Escalona, Diego Domínguez-Carretero, Moha Ikenne, Lhou Maacha, Aitor Cambeses, Ricardo Arenas, Sonia Sánchez Martínez

160. Caracterización química y mineralógica de escorias mineras para su valorización en la fabricación de elementos de construcción civil

Dino Lucio Quispe, Edwin Roberto Gudiel, María Dolores Basallote, Rafael León, Jonatán Romero, Carlos R. Cánovas

162. Transferencia suelo-planta de elementos potencialmente tóxicos en el sector SO de la provincia de Ciudad Real

Sofía Rivera Jurado, José María Esbrí Víctor, Saturnino Lorenzo Álvarez, Ana C. González Valoys, José Ignacio Barquero, Pablo L. Higuera

164. Flipped Classroom aplicada en el reconocimiento "a visu" de rocas y minerales en la asignatura de Geología

María Dolores Rodríguez-Ruiz, María José Bentabol

166. Geoquímica del drenaje ácido de minas en La Preciosa II (Peñaflor, Sevilla). Estudio preliminar.

Antonio Romero Baena, Manuel Arrayas, María González, Joaquín Delgado, Cinta Barba-Brioso, Adolfo Miras Ruiz, Domingo Martín, Paloma Campos, Isabel González

168. Composición y microestructura de la sílice opalina en icnofósiles del Oligoceno de Ica (SO Perú)

Antonio Romero Baena, Fernando Muñoz Guinea, Antonio Jesús Ayala Arias, Samuel Ramírez-Cruzado, Raúl Esperante Caamaño, Fabián Figueroa Martínez

170. Efectos de un incendio forestal en la hidrogeoquímica de un río afectado por drenaje ácido de mina (Río Odiel, Huelva)

Jonatan Romero-Matos, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas, José Miguel Nieto, Rafael León, Ricardo Millán-Becerro



172. Estudio comparativo de materiales cementantes a base de CaO/MgO-SiO₂

Encarnación Ruiz-Agudo, Alejandro Cabello-González, Sarah Bonilla-Correa, Cristina Benavides-Reyes, Miguel Burgos-Ruiz

174. ¿Qué son los nuevos materiales denominados en inglés “MXenes conductive clays”? su relación con los minerales de la arcilla

Eduardo Ruiz-Hitzky

176. Nanocellulose-sepiolite bionanocomposite foams for oil adsorption applications

Amaret Sanguanwong, Adrian E. Flood, Makoto Ogawa, Raquel Martín-Sampedro, Margarita Darder, Bernd Wicklein, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky

178. Cuantificación del contenido en esmectitas mediante espectroscopía VNIR-SWIR en mezclas binarias

Ángel Santamaría López, Javier García Rivas, Adrián Lorenzo Hernández, Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios

180. Resultados preliminares del análisis morfotextural y geoquímico de partículas de Au del arroyo Pinalejo-Tenebrilla (El Maillo, Salamanca)

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

182. Petrografía y química de la turmalina asociada a la aplopegmatita litífera de Alijó (Portugal)

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

184. Evolución textural y mineralógica de la zona de cizalla de un deslizamiento profundo. El caso del gran deslizamiento de El Forn de Canillo (Andorra)

Carolina Seguí, Esperança Tauler

186. Fosfatos de tierras raras en las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco

Pol Suñer-Castillo, Cristina Villanova-De-Benavent, Thomas Aiglsperger, Lisard Torró, Australia Ramírez, Jesús Rodríguez, Joaquín A. Proenza

188. Efecto del tratamiento térmico y la humedad en granulados de arcilla para aplicar en filtros de contaminantes emergentes

María Tijero Martín, Almudena Ortega Martos, Mercedes Regadío García, Sergio Zamora Martín, Enrique Eymar Alonso, Jaime Cuevas Rodríguez

190. Movilidad de metal(oid)es en el distrito minero de Linares-La Carolina, escombrera de La Manzana M^a José de la Torre López, M^a Carmen Hidalgo Estévez, Javier Rey Arrans, Julián Martínez López, Rosendo Mendoza Vílchez

192. Coagulation-flocculation of Microcystis aeruginosa by polymer-clay based composites

Tomás Undabeytia, Ido Gardi, Alicia M. Muro-Pastor, Yael Mishael

194. Caracterización cristalográfica y mineralógica de restos de sílex de la cueva de Los Canes (oriente asturiano)

María de Uribe-Zorita, Patricia Fernández, Pedro Álvarez-Lloret, Jorge Vallejo-Llano, Pablo Arias, Celia Marcos



196. REE en las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana): geoquímica y mineralogía

Cristina Villanova-de-Benavent, Joaquín A. Proenza, Thomas Aiglsperger, Lisard Torró, Cristina Domènech, Diego Domínguez-Carretero, Australia Ramírez, Jesús Rodríguez

198. Interacción de distintos soportes arcillosos con el conservante metil p-hidroxibenzoato

César Viseras, Rita Sánchez-Espejo, Raquel de Melo Barbosa, Fátima García-Villén, Ismael Monterde, Angelica Petriccione, Paola Perugini, Marina Massaro, Serena Riela

200. Conductividad térmica de cerámicas de sepiolita en mezclas con materiales naturales y reciclados

África Yebra Rodríguez, Salvador Bueno, Isabel Abad, Juan Jiménez-Millán

202. Geoquímica de metales traza en piritas de depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica

Lola Yesares, José María González-Jiménez, Rubén Piña, Reinaldo Sáez, Gabriel Ruiz de Almodóvar, Isabel Fanlo, Juan Manuel Pons, Raquel Vega

204. Mineralogía y texturas de bauxitas kársticas del Cretácico inferior de la Sierra de San Mamet (Lleida) y aplicaciones cerámicas

Alfonso Yuste, Guillermo Herrero, Ismael Monterde, Blanca Bauluz, Elisa Laita, María José Mayayo

206. Cambios en la geoquímica de la bentonita compactada causados por el gradiente termohidráulico

Ana Beatriz Zabala, María Victoria Villar, Rubén Javier Iglesias, Roberto Gómez-Espina, Jaime Cuevas

Este volumen contiene los resúmenes de las conferencias y comunicaciones presentadas en la reunión conjunta de la Sociedad Española de Mineralogía y la Sociedad Española de Arcillas (SEM-SEA22) celebrada en Baeza (Jaén), en la sede de la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) del 28 de junio al 1 de julio de 2022. Esta reunión científica es la XXXIX para la SEM y la XXVI para la SEA. No es la primera vez que ambas sociedades llevan a cabo un evento de este tipo, la última en Bilbao, el verano de 2012. Y, precisamente, aunque hayan transcurrido 10 años desde entonces, lo hacemos en un año muy especial para ambas sociedades, el Año Internacional de las Ciencias Básicas para el Desarrollo Sostenible, que ha sido aprobado por la UNESCO y en el marco del cual la Asociación Internacional de Mineralogía ha declarado 2022 como el Año Internacional de la Mineralogía, con el fin de resaltar la importancia que esta ciencia básica fundamental tiene en nuestro día a día.

Como en otras ocasiones, este congreso es un foro de encuentro y debate para investigadores y profesionales que trabajan en los campos de la Mineralogía, Cristalografía, Arcillas, Petrología y Geoquímica. Entre los objetivos de la reunión se encuentra facilitar el intercambio científico entre miembros de ambas sociedades y propiciar sesiones de debate actuales y multidisciplinares. Además, con el programa de ayudas y premios, ambas sociedades pretenden fomentar y visibilizar la participación de jóvenes investigadores, que con su asistencia empiezan a familiarizarse y a conocer las líneas de investigación más destacadas en este ámbito y a adquirir las destrezas de comunicación necesarias para un científico de hoy día.

Aunque la reunión ha estado abierta a todos los temas relacionados con las disciplinas citadas, el contenido de las sesiones científicas ha venido marcado por el carácter concreto de las comunicaciones presentadas por los participantes y dedicadas a temas de interés general para la SEM y la SEA. En total se han presentado 100 resúmenes (42 comunicaciones orales y 58 paneles) procedentes de universidades y centros de investigación de distintos puntos de la geografía española y que son un claro ejemplo de los principales campos de investigación en estas disciplinas. En cuanto a las conferencias plenarias, han sido tres, impartidas por científicos de gran proyección sobre temas muy actuales, como los procesos de contaminación del suelo provocados por la actividad minera (Dr. Fernández Caliani, Universidad de Huelva), la actividad volcánica en la isla de La Palma, que tuvo focalizada la atención de todos en los últimos meses de 2021 (Dr. Mangas Viñuela, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria) y el diseño y funcionalidad de materiales híbridos arcilla-polímero (Dr. Ogawa, Instituto de Ciencia y Tecnología Vidyasirimedhi, Rayong, Tailandia). Con ellas se ha realzado la importancia y repercusión social de la geología y de nuestro papel como miembros de estas sociedades.

En línea con congresos previos de la SEM, se ha organizado el seminario internacional "Continental sediment metal contamination by agricultural, industrial and mining activities: mineral processes and bioavailability", cuyas cinco ponencias están recogidas en la serie Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. La temática del seminario ha tenido una excelente acogida entre los más jóvenes y ha incluido además una salida científica al Distrito Minero de Linares, donde se han mostrado los efectos de la polución por metales en suelos y corrientes de agua en el entorno de una cuenca minera actualmente abandonada. Esperamos haber contribuido con este seminario y el congreso conjunto de las dos sociedades a la celebración del Año Internacional de la Mineralogía, una de las ramas más antiguas de la ciencia. Durante estos días hemos evidenciado su utilidad en el desarrollo de la ciencia y la tecnología, la importancia del aprovechamiento sostenible de nuestros recursos naturales y el papel de la mineralogía en el bienestar humano, en sintonía con algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible proclamados por la ONU.

Presentación

En esta reunión también ha habido tiempo para el recuerdo, en este caso con el Homenaje a Emilio Galán, que ambas sociedades querían rendirle de manera conjunta. Científico de talento excepcional y extensa actividad científica nacional e internacional, fue socio fundador de la SEM y su presidente entre 2002 y 2006, además de representar a España en la International Mineralogical Association durante más de dos décadas (1982-2007). En el campo de las arcillas, ocupó la vicepresidencia de la SEA de 1979 a 1981 y la presidencia en el periodo 1984-1991, además de ser miembro de la Junta Directiva de la Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA) (1985-1993), vicepresidente de la AIPEA (2001-2005) y presidente de la European Clay Groups Association (1995-1999). Emilio Galán fue maestro y mentor de muchos de los socios de ambas sociedades y en todos ellos dejó su huella por su calidad científica y humana.

Antes de acabar, nos gustaría manifestar nuestra gratitud a todos, personas y entidades, que con su aportación científica, personal o económica han contribuido a la materialización de este evento. En particular, agradecemos la labor del Comité Organizador, formado por miembros del Departamento de Geología de la Universidad de Jaén y de la Universidad Internacional de Andalucía, así como de los Comités Científicos de ambas sociedades, crucial para el buen desarrollo de la reunión. No podemos olvidar el apoyo recibido por las entidades colaboradoras: el Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de la Tierra, Energía y Medio Ambiente, la Facultad de Ciencias Experimentales y la Escuela Politécnica Superior de Linares de la Universidad de Jaén, la Fundación Caja Rural de Jaén, la Excma. Diputación de Jaén y el Ayuntamiento de Baeza. Y, por último, nuestro más sincero agradecimiento a los conferenciantes, ponentes del seminario e inscritos en la SEMSEA22, con cuya ilusión y esfuerzo han contribuido al éxito del congreso tras varios años sin poder reunirnos como consecuencia de la COVID-19 y que ha provocado que este encuentro sea aún más especial y motivador para todos.

M^a Isabel Abad Martínez y África Yebra Rodríguez
Coordinadoras de SEM-SEA22

Comité Organizador.

Coordinadoras

M^a Isabel Abad Martínez y África Yebra Rodríguez (Universidad de Jaén)

Vocales

M^a José Campos Suñol (Universidad de Jaén)
Rosario Jiménez Espinosa (Universidad de Jaén)
Juan Jiménez Millán (Universidad de Jaén)
Vicente López Sánchez-Vizcaíno (Universidad de Jaén)
José Miguel Molina Cámara (Universidad de Jaén)
Luis Miguel Nieto Albert (Universidad de Jaén)
M^a José de la Torre López (Universidad de Jaén)



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

EDITORAS

M^a Isabel Abad Martínez
África Yebra Rodríguez

CONSEJO EDITORIAL MACLA

Nuria Sánchez Pastor
Junta Directiva SEM
Junta Directiva SEA

DISEÑO

Soma Dixital, S.L.

MAQUETACIÓN

Nuria Sánchez Pastor

<http://www.semineral.es>

ISSN 2659-9864

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

Comité Científico.

Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

Presidenta: Blanca Bauluz Lázaro (Universidad de Zaragoza)

Vicepresidente: José M^a Fernández Barrenechea (Universidad Complutense de Madrid)

Secretaria: Nuria Sánchez Pastor (Universidad Complutense de Madrid)

Tesorero: Rubén Piña García (Universidad Complutense de Madrid)

Vicesecretario: Dídac Navarro Ciurana (Universidad autónoma de Barcelona)

Vocales: Pedro Álvarez LLoret (Universidad de Oviedo)
María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga)
Cristina Domènech Ortí (Universitat de Barcelona)
Pedro Pablo Gil Crespo (Universidad País Vasco, UPV/EHU)
José María González Jiménez (Universidad de Granada) Pilar
Mata Campo (IGME, Madrid)
Juan Morales Sánchez-Migallón (Universidad de Salamanca)
Rafael Pérez López (Universidad de Huelva)
Cinta Barba Brioso (Universidad de Sevilla)
Encarnación Ruiz Agudo (Universidad de Granada)

Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas (SEA)

Presidente: Fernando Nieto García (Universidad de Granada)

Vicepresidente: Jaime Cuevas Rodríguez (Universidad Autónoma de Madrid)

Secretaria: África Yebra Rodríguez (Universidad de Jaén)

Anterior Presidente: F. Javier Huertas Puerta (IACT - CSIC, Granada)

Tesorero: Alberto López Galindo (CSIC-Universidad de Granada)

Vocales: Javier Aróstegui García (Universidad del País Vasco)
Emilia García Romero (Universidad Complutense de Madrid)
Marta Pelayo Bayón (CIEMAT, Madrid)
Juan Morales Sánchez-Migallón (Universidad de Salamanca)
María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga)
Adolfo Miras Ruiz (Universidad de Sevilla)
Manuel Pozo Rodríguez (Universidad Autónoma de Madrid)
Cristina Villanova de Benavent (Universidad de Barcelona)

Anterior Presidente AIPEA: Saverio Fiore (Institute of Methodologies for Environmental Analysis National Research Council of Italy, Bari)

La contaminación del suelo por la minería metálica de la Faja Pirítica Ibérica

Juan Carlos Fernández Caliani

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)
caliani@uhu.es

Palabras Clave: Suelos mineros, Metales pesados, Impacto ambiental, Valoración de riesgos. **Key Words:** Mine soils, Heavy metals, Environmental impact, Risk assessment.

INTRODUCCIÓN

Las operaciones mineras y metalúrgicas realizadas en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) desde tiempos históricos han dejado un territorio muy degradado pero atrayente a la vez, que evidencia la capacidad creadora y destructiva del ser humano (Fernández-Caliani, 2008). La excavación de grandes cortas a cielo abierto ha producido una pérdida irreversible de suelo y una enorme acumulación de residuos mineros en balsas y escombreras que aún continúan drenando aguas ácidas y aportando metales pesados a los suelos del entorno. La limitada capacidad de los suelos mineros para neutralizar la acidez e inmovilizar contaminantes incrementa su peligrosidad ambiental. El riesgo es especialmente relevante en los suelos agrícolas y urbanos de las comarcas mineras, donde una fracción significativa de los metales más móviles podría estar biodisponible y transferirse a la cadena trófica. A pesar de su indudable interés, los resultados de investigación sobre los suelos contaminados son muy escasos en contraste con los datos disponibles sobre los residuos mineros y el drenaje ácido de minas.

OBJETIVO Y METODOLOGÍA

Este trabajo pretende analizar críticamente y sintetizar estadísticamente mediante un enfoque metaanalítico el estado actual del conocimiento sobre los suelos impactados por la minería metálica en el sector español de la FPI. Se han revisado los antecedentes usando fuentes formales de búsqueda bibliográfica y aplicando estrategias que evitan sesgos de selección. Se han integrado datos de estudios diferentes pero comparables en cuanto a procedimientos de muestreo y análisis, definiendo como criterios de inclusión: (1) suelo superficial (hasta 20 cm); (2) fracción granulométrica <2 mm; (3) concentraciones totales de elementos traza (digestión multiácida); (4) técnicas analíticas avanzadas (ICP-OES/MS); y (5) control de calidad exhaustivo.

RESULTADOS

En general, los suelos mineros han perdido su estructura edáfica original por compactación o erosión, y presentan una clase textural desequilibrada. Son sistemas extremadamente ácidos (pH en agua y KCl < 4), con una capacidad de intercambio iónico efectiva inferior a 10 cmol₍₊₎kg⁻¹ (están desaturados en bases) y bajos contenidos de materia orgánica y nutrientes esenciales. La aplicación de enmiendas alcalinas y orgánicas ha mejorado estas propiedades en algunos emplazamientos mineros (Fernández-Caliani et al., 2021). Estos suelos distróficos contienen fases portadoras de metales pesados, principalmente pirita y sus productos de oxidación (jarosita y óxidos de hierro cristalinos y amorfos) y carecen de carbonatos. Los valores de azufre pirítico y pH de oxidación son indicativos de un potencial de acidificación neto superior a 1000 mmolH⁺kg⁻¹ en algunos casos (Saiz & Ceacero, 2008). Los suelos mineros presentan una elevada carga contaminante de As, Cu, Pb y Zn (Tabla 1). Las especies más notables de estos elementos en la solución del suelo son los complejos sulfatados y los iones libres, excepto el As que se presenta siempre como arseniato. Los suelos de uso agrícola muestran factores de contaminación similares, si bien los metales están estabilizados por procesos de precipitación, adsorción y fijación en el complejo de cambio. La fracción extraíble con agua, CaCl₂ y EDTA normalmente representa menos del 5 %, lo que implica una movilidad relativamente baja. Los metales analizados en las hortalizas no suelen superar los niveles fitotóxicos (e.g. Madejón et al., 2011). Sin embargo, el riesgo carcinogénico por contacto dérmico e ingestión accidental de partículas de suelo supera en algunas parcelas agrícolas el umbral legalmente establecido (Gabari & Fernández-Caliani, 2017; Fernández-Caliani et al., 2019). Las concentraciones de As y Pb en la mayoría de los suelos urbanos de Minas de Riotinto están dentro del fondo edafogeoquímico regional (Galán et al., 2008), aunque algunos puntos superan los

valores de referencia y suponen un riesgo para la salud de los residentes (Parviainen et al., 2022). En conclusión, los espacios mineros abandonados y los suelos de su entorno están contaminados por arsénico y metales pesados, y requieren la adopción de medidas de recuperación ambiental hasta alcanzar niveles de riesgo tolerables para la protección de la salud humana y los ecosistemas afectados.

Tabla 1. Concentraciones totales de elementos traza y factores de contaminación (relación entre la mediana de la concentración y el valor de fondo regional) en los suelos mineros, en los suelos agrícolas del entorno de las minas, y en los suelos urbanos y periurbanos de algunas poblaciones mineras.

Elemento traza (mg kg ⁻¹)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Suelos mineros (mediana) ^{1,2,3,4,5,6}	361	0,7	15	78	412	3	19	1080	298
Factor de contaminación	14,4	-	0,8	0,8	12,9	-	0,5	28,4	3,9
Suelos agrícolas (mediana) ^{1,7,8,9}	340	1,0	21	72	392	-	44	1289	305
Factor de contaminación	13,6	-	1,1	0,8	12,3	-	1,3	33,9	4,0
Suelos urbanos (mediana) ¹⁰	25	-	-	-	-	-	-	52	-
Factor de contaminación	1,0	-	-	-	-	-	-	1,4	-
Suelos periurbanos (mediana) ¹¹	88	-	-	81	464	-	39	240	282
Factor de contaminación	3,5	-	-	0,9	14,5	-	1,1	6,3	3,7

Datos obtenidos a partir de: (1) Fernández-Caliani et al. (2009); (2) Arranz et al. (2012); (3) Galán et al. (2014); (4) Fernández-Caliani & Barba-Brioso (2018); (5) Fernández-Caliani et al. (2021); (6) Fernández-Landero et al. (2022); (7) López et al. (2008); (8) Madejón et al. (2011); (9) Gabari y Fernández-Caliani (2017); (10) Parviainen et al. (2022); (11) Romero et al. (2021).

REFERENCIAS

- Arranz, J.C., Cala, V., Iribarren, I. (2012): Geochemistry and mineralogy of surface pyritic tailings impoundments at two mining sites of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Environ. Earth Sci.*, **65**, 669-680.
- Fernández-Caliani, J.C. (2008): Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, **10**, 24-28.
- & Barba-Brioso, C. (2018): Metal immobilization in hazardous contaminated minesoils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *J. Hazard. Mat.*, **181**, 817-826.
- , —, González, I., Galán, E. (2009): Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut.*, **200**, 211-226.
- , Giráldez, M.I., Barba-Brioso, C. (2019): Oral bioaccessibility and human health risk assessment of trace elements in agricultural soils impacted by acid mine drainage. *Chemosphere*, **237**, 124441.
- , —, Waken, W.H., Del Río, Z.M., Córdoba, F. (2021): Soil quality changes in an Iberian pyrite mine site 15 years after land reclamation. *Catena*, **206**, 105538.
- 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.
- Gabari, V. & Fernández-Caliani, J.C. (2017): Assessment of trace element pollution and human health risks associated with cultivation of mine soil. A case study in the Iberian Pyrite Belt. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, **23**, 2069-2086.
- Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of Southwest Spain. *J. Geochem. Explor.*, **98**, 89-106.
- , González, I., Romero, A., Aparicio, P. (2014): A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. Application to a case study. *J. Soils Sed.*, **14**, 810-818.
- López, M., González, I., Romero, A. (2008): Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environ. Geol.*, **54**, 805-818.
- Madejón, P., Barba-Brioso, C., Lepp, N.W., Fernández-Caliani J.C. (2011): Traditional agricultural practices enable sustainable remediation of highly polluted soils in Southern Spain for cultivation of food crops. *J. Environ. Manage.*, **92**, 1828-1836.
- Parviainen, A., Vázquez-Arias, A., Arrebola, J.P., Martín-Peinado, F.J. (2022): Human health risks associated with urban soils in mining areas. *Environ. Res.*, **206**, 112514.
- Romero-Baena, A., Barba-Brioso, C., Ross, A., González, I., Aparicio, P. (2021): Mobility of potentially toxic elements in family garden soils of the Riotinto mining area. *Appl. Clay Sci.*, **203**, 105999.
- Saiz, J.L. & Ceacero, C.J. (2008): Revegetación de suelos acidificados por minería metálica. *Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Junta de Andalucía, Sevilla*, 150 p.

Desde el manto terrestre hasta Cumbre Vieja (La Palma): La erupción volcánica de 2021

José Mangas

Instituto de Oceanografía y Cambio Global, IOCAG. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, ULPGC, Edificio de Ciencias Básicas, Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria (España)

jose.mangas@ulpgc.es

Palabras Clave: Punto caliente canario, Reservorios de magma, Erupción estromboliana, Isla de La Palma. **Key Words:** Canary hot spot, Magma reservoirs, Strombolian eruption, La Palma Island.

La provincia volcánica macaronésica se sitúa en la placa oceánica africana del Atlántico Central, y comprende los archipiélagos de Cabo Verde, Canarias, Madeira y Azores, más sus montes sumergidos cercanos, junto con el grupo de los montes sumergidos del Gran Meteor, al sur de Azores. Estas islas y montes sumergidos están asociados a una anomalía del manto inferior, que se ha detectado por tomografías sísmicas desde la discontinuidad de Gutenberg (2900 Km) hasta alcanzar la parte alta del manto superior. Esta pluma del manto ha dado lugar dentro de la placa oceánica africana a varios puntos calientes que han desarrollado vulcanismo submarino y subaéreo persistente desde el Cretácico hasta la actualidad. En la provincia magmática canaria y, más concretamente, en la isla de La Palma, se produce una fusión parcial baja en la parte alta del manto superior peridotítico (presencia de xenolitos de dunitas y harzburgitas y, en menor medida, lherzolitas con espinela y con características HIMU/DMM/EM-I). Así, el magma ultramáfico (basanítico) generado asciende por una red conectada de fisuras y fracturas, estancándose y diferenciándose en cavidades y sills, tanto en el manto terrestre entre unos 40 km y la discontinuidad de Mohorovicic (alrededor de 13 km) como en la corteza oceánica (entre 13 y 4 Km) y en el edificio insular palmero de unos 6,5 km de alto (Barker et al., 2015; Klügel et al. 2005). Las erupciones subaéreas de los edificios volcánicos de Garafía-Taburiente-Bejenado se han desarrollado desde hace 1,7 Ma en la parte norte de la isla, mientras que, hacia el sur, en la dorsal Cumbre Vieja, desde unos 125.000 años hasta la actualidad. En esta zona ha habido 8 erupciones históricas a partir del siglo XV (Montaña Quemada 1480, Tajuya 1585, San Antonio 1677, Martín 1646, El Charco 1712, San Juan 1949, Teneguía 1971 y la última de Cabeza de Vaca, en 2021). En relación con esta última, se habían detectado actividades sísmicas precursoras en la parte oriental de Cumbre Vieja desde 2017. Ahora bien, una semana antes del 19 de septiembre de 2021 se notificó un abombamiento cortical notable en esa zona y comenzó un enjambre sísmico que desencadenó la erupción volcánica, estando activo el tremor, miles de terremotos y salida de magma hasta el 14 de diciembre de 2021 (Fig. 1). Actualmente, hay una actividad posteruptiva, con algunos terremotos diarios, anomalías térmicas y desgasificación de fluidos hidrotermales por los cráteres y fisuras cercanas.



Fig 1. Edificio volcánico de Cabeza de Vaca situado en la dorsal Cumbre Vieja (ladera oeste de la isla de La Palma).

El proceso eruptivo de Cabeza de Vaca ha sido de tipo estromboliano, con algunas fases puntuales de freatomagmatismo, predominando las coladas lávicas y, en menor medida, piroclastos de caída, junto con salida de gases magmáticos (volátiles acuosos y compuestos de C, S, Cl, F, H, He, Ra, entre otros). El magma emitido tiene composiciones geoquímicas esencialmente basáníticas (basanitas piroxénicas-olivínicas) aunque en los primeros días fueron tefríticas (tefritas piroxénico-anfibólicas), con concentraciones de SiO₂: 43-46 % y Alk: 6-7 %. Las lavas contienen fenocristales y microfenocristales de clinopiroxenos de composición pigeonita, los olivinos son forsteríticos (principalmente Fo 79-84), los anfíboles kaersutíticos (Mg/Mg+Fe 0,6-0,75; Si 5,6-6), las plagioclasas son labradorita (An 55-70 %, más Ti-magnetita (3% TiO₂) e ilmenita (Pankhurst et al., 2022, y comunicación personal E. Ancochea de la UCM). Teniendo en cuenta la composición de los olivinos y los bajos contenidos en Cr (<220 ppm) y Ni (<80 ppm), el magma emitido no es primario, por lo que se ha diferenciado durante un tiempo en las zonas de estancamiento del manto superior-corteza oceánica-edificio insular. En líneas generales, la composición del magma emitido en esta erupción palmera es similar a las erupciones históricas acaecidas en Cumbre Vieja.

Desde el 14 de diciembre de 2021 hasta hoy día, los procesos posteruptivos se centran en anomalías térmicas y fumarolianas con T < 860 °C, aunque predominan las T < 300° C, tanto en zonas próximas a los cráteres (fisura eruptiva) como en fracturas de zonas aledañas. A su vez, se están midiendo anomalías de monóxido y dióxido de carbono en la zona costera comprendida entre Puerto Naos y la Bombilla. Los fluidos acuosos hidrotermales con otros volátiles están formando mineralizaciones en estas fumarolas (Fig. 2), identificándose azufre nativo, carbonatos de Na y Ca (trona, calcita, ...), sulfatos de Ca, Mg, Fe, Si, F, Na, etc. (yeso, epsomita, ...), cloruros (halita) y fluoruros con Ca, Mg, Na, Al, etc., y óxidos de Fe (goethita, hematites, lepidocrocita, ...).



Fig 2. Fractura en el cráter Este del edificio volcánico de Cabeza de Vaca con mineralizaciones hidrotermales de C, S, Cl, F, etc.

El volumen de materiales emitidos en la erupción de Cabeza de Vaca es de unos 159 10⁶ m³, la superficie ocupada por las lavas es de 1219 ha y se vieron afectados unos 73,8 km de carreteras públicas. La superficie ganada al mar en las plataformas lávicas costeras ha sido de aproximadamente 50 ha. Durante la erupción se han destruido 1646 edificios (viviendas, industrias, edificaciones públicas, etc.) y unas 7000 personas que vivían en la zona de la erupción dentro de los municipios de Los Llanos de Aridane, El Paso y Tazacorte, fueron evacuadas a zonas seguras.

REFERENCIAS

- Barker, A. K., Troll, V., Carracedo, J., Nicholls, P. (2015): The Magma Plumbing System for the 1971 Teneguía Eruption on La Palma, Canary Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **170**, 1–21. DOI:10.1007/s00410-015-1207-7.
- Klügel, A., Hansteen, T. H., Galipp, K. (2005): Magma Storage and Underplating beneath Cumbre Vieja Volcano, La Palma (Canary Islands). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **236**, 211–226. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.04.006.
- Pankhurst, M. J., Scarrow, J. H., Barbee, O. A., Hickey, J., Coldwell, B. C., Rollinson, G. K., Rodríguez-Losada, J. A., Martín Lorenzo, A., Rodríguez, F., Hernández, W., Calvo Fernández, D., Hernández, P. A., Pérez, N. M. (2022): Rapid response petrology for the opening eruptive phase of the 2021 Cumbre Vieja eruption, La Palma, Canary Islands, *Volcanica*, **5**, 1–10. DOI: 10.30909/vol.05.01.0110.

Designed structure and functions of the hybrids between smectites and water-soluble polymer

Makoto Ogawa

School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, 21210, Rayong (Thailand)
waseda.ogawa@gmail.com

Key Words: Intercalation, Polymer, Smectites, Hydrogel.

INTRODUCCIÓN

Materials design based on polymers has been examined extensively in order to overcome the limitations and to satisfy the current demands on the environmental impacts, cost, and emerging functions. The incorporation of filler to obtain polymer-based nanocomposites (hybrids) in a useful way to modify the performances of polymers (or overcome the limitation of polymers), so that the addition/incorporation/dispersion of various fillers into polymers has been done to tune the functions such as mechanical, thermal, optical, chemical and electrical ones. Motivated by the successful development of nylon-montmorillonite nanocomposite (Fukushima & Inagaki, 1987; Usuki et al., 1993), clay minerals of various structural types (and associating morphological characteristics) have been used as fillers. The anisotropic shapes of fundamental particles of clay minerals, which are composed of their crystalline structures, as fibrous and platy nanoparticles with varied aspect ratios are expected to lead versatile/controlled functions of the resulting hybrid materials. The modification of the surface of clay minerals (both external surface of the particles and internal surface of the nanostructure such as interlayer space of layered clay minerals and the lumen of halloysite) has been used to tune the affinity between polymers and clay minerals (Phuekphong et al., 2020; Tirayaphanitchkul et al., 2021) for the controlled dispersion of the fillers in polymer matrices.

The hybrids of layered clay minerals and water-soluble polymers have been reported and such characteristics as stabilities, adhesion, antibacterial, antifouling and self-healing were examined as the characteristics necessary for the practical applications. These functions/characters have been designed by the structure, which is controlled by the choices of layered clay minerals, polymers and their composition (polymer/clay ratio) as well as the processes. The hybridization of water-soluble polymers with layered clay minerals as exfoliated nanosheets (polymer-clay nanocomposites) has been examined to modify the functions of water-soluble polymers (Theng, 2012). On the other hand, water-soluble polymers are regarded as a guest species to be intercalated into the interlayer space as well as to connect the particles for the functional materials design in the application for gas barrier film for gasket and food packaging (Ebina, 2018), ion conductor (Ruiz-Hitzky, 1993), photofunctional materials, etc. (Imwiset et al., 2022; Teepakakorn et al., 2019; Teepakakorn & Ogawa, 2022; Saengdet & Ogawa, 2022). Here, our recent studies on the hybrids of water-soluble polymers and layered clay minerals will be introduced.

WATER RESISTANCE AND SELF-HEALING

The water-resistance of PVA or PVP-hectorite hybrid films were achieved by simple mixing of the components in the aqueous media and subsequent casting on the glass substrate without using chemical crosslinking agent or heat treatment (Teepakakorn & Ogawa, 2021a, 2021b). Low water permeation was explained as a result of the torturous path made by the clay platelets oriented parallel to the film. PVP and PVA chains was interacted with clay surface via the ion-dipole interactions and hydrogen bonding. The composition/structure of polymer and clay is a key parameter to achieve the water-resistance.

The recovery of material from being damaged by external mechanical force is one of the important characteristics for sustainable uses of materials. Self-healing polymer or polymer nanocomposite coating have been used as a protective layer of material surface in such applications as medical devices (electronic and sensing skin) and energy storage/conversion devices, together with anticorrosion and antifouling functions. The self-healing polymers are classified into nonautonomous and autonomous systems in which the damages are healed with and without the assistance from the external stimuli, respectively. Water-induced self-healing was found for the hybrid of PVA and

a synthetic hectorite (Sumecton SWF, Kunimine Ind. Co., Ltd., Japan) (Teepakakorn & Ogawa, 2021b). Self-healing was observed by the immersion of the engraved film (the gap was a few tens of μm) in water (R.T. and 2 °C), seawater, steam, acidic (HCl pH = 1) and basic aqueous solutions (NaOH pH = 14) for only 1 min. The self-healing in water was repeatedly seen for 10 times, confirming the acceptable stability for practical uses.

THERMAL STABILITY

The thermal stability is a fundamental characteristic required in a wide range of applications. TG-DTA and DSC were normally used for the evaluation of the thermal stability. The composition-dependent thermal stability of water borne polymer-clay hybrid was investigated by examining the appearance and structural changes by the heat treatment. The PVP-hectorite hybrid films with varied PVP/clay weight ratio from 0.36, 1.08, 1.80 and 4.00 exhibited the changes of appearance upon heating (Teepakakorn & Ogawa, 2021a; Teepakakorn et al., 2022). No significant changes of the appearance and basal spacing were observed for PVP-hectorite films with the weight ratio of 0.36 after the heat treatment at 340 °C suggesting the carbonization of PVP occurred for the samples with higher PVP contents (weight ratio of 1.08, 1.80 and 4.00). The thermal stability of PVP was improved by the confinements into the interlayer space of smectites where the intercalated PVP is thought to interact with the silicate layer through hydrogen bonding and ion-dipole interactions.

CONCLUSIONS

Thanks to the swelling ability and the materials' variation, systematic structural design is possible in both perpendicular (interlayer expansion) and parallel (aspect ratio of platy particle) directions of the film cross-section. These structural design concepts have been successfully utilized to control the function (materials' performances) in such application as gas barrier, self-healing, anti-corrosion etc. Due to the eco-friendly nature of the components, clay-water soluble polymer hybrids are promising materials for practical uses especially in daily life products.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for Distinguished Professor Grant (Grant number N41A640072) from the National Research Council of Thailand (NRCT). This paper was supported by a Moonshot project, (Grant number JPNP18016) from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan.

REFERENCES

- Ebina, T. (2018): Development of clay-based films. *Chem. Rec.*, **18**, 1020-1032. DOI: 10.1002/tcr.201700085.
- Fukushima, Y. & Inagaki, S. (1987): Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide. In "Inclusion Phenomena in Inorganic, Organic, and Organometallic Hosts". Springer, Dordrecht, 365–374.
- Imwiset, K., Teepakakorn, A., Saengdet, P., Tirayaphanitchkul, C., Ogawa, M. (2022): Polymer–Clay Hybrids; General Overviews and Recent Trends. In "Concepts and Design of Materials Nanoarchitectonics", O. Azzaroni & K. Ariga, eds. The Royal Society of Chemistry, 247–278.
- Phuekphong, A.F., Imwiset, K.J., Ogawa, M. (2020): Designing nanoarchitecture for environmental remediation based on the clay minerals as building block. *J. Hazard. Mater.*, **399**, 122888. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122888.
- Ruiz-Hitzky, E. (1993): Conducting polymers intercalated in layered solids. *Adv. Mater.*, **5**, 334–340.
- Saengdet, P. & Ogawa, M. (2022): Mechanochromic luminescence of a bionanocomposite hydrogel. *Chem. Comm.*, **58**, 3278-3281. DOI: 10.1039/D1CC07249H.
- Teepakakorn, A.P. & Ogawa, M. (2021a): Composition-dependent thermal stability and water-induced self-healing behavior of smectite/waterborne polymer hybrid film. *Langmuir*, **37**, 12997–12896. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01908.
- Teepakakorn, A.P. & Ogawa, M. (2021b): Self-healing polymer–clay hybrids by facile complexation of a waterborne polymer with a clay. *Mater. Adv.*, **2**, 3770–3776. DOI: 10.1039/D1MA00099C.
- Teepakakorn, A., Hayakawa, T., Ogawa, M. (2022): Remarkable stability of dye in polymer-clay nanocomposite film. *Appl. Clay Sci.*, **218**, 106405. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106405.
- Teepakakorn, A. & Ogawa, M. (2022): Interactions of layered clay minerals with water-soluble polymers; structural design and functions. *Appl. Clay Sci.*, **222**, 106487. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106487.

- Teepakakorn, A., Yamaguchi, T., Ogawa, M. (2019): The improved stability of molecular guests by the confinement into nanospaces. *Chem. Lett.*, **48**, 398–409. DOI: 10.1246/cl.181026.
- Tirayaphanitchkul, C., Imwiset, K., Ogawa, M. (2021): Nanoarchitectonics through organic modification of oxide based layered materials; concepts, methods and functions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 678–693. DOI: 10.1246/bcsj.20200310.
- Theng, B.K.G. (2012): *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*. Elsevier, 528 p.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993): Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, **8**, 1179–1184. DOI: 10.1557/JMR.1993.1179.

Arcillas magnésicas autigénicas y posibles implicaciones sísmicas en la Falla de Padul

Isabel Abad (1), Fernando Nieto (2*), Matías Reolid (1), Juan Jiménez-Millán (1)

(1) Departamento de Geología y CEACTEMA, Unidad Asociada IACT, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT, Universidad de Granada-CSIC. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (España)

* corresponding author: nieto@ugr.es

Palabras Clave: Clorita, Talco, Cataclasita, Geotermómetro. **Key Words:** Chlorite, Talc, Cataclasite, Geothermometer.

INTRODUCCIÓN

Una de las fallas normales de la Zona Interna de la Cordillera Bética, consecuencia de la convergencia entre las placas euroasiática y africana, es la Falla de Padul-Nigüelas, que afecta a materiales carbonatados. La deformación frágil en este tipo de ambientes favorece la interacción roca-fluido y los procesos de alteración y de neoformación de minerales, normalmente con tamaños de grano muy fino y en ausencia de equilibrio químico. La caracterización de las rocas de falla (mineralogía y textura) hasta escala nanométrica, junto a la composición química elemental (mayoritarios y trazas) del protolito y las brechas, ha permitido detectar la génesis de minerales de la arcilla, reflexionar sobre su origen y considerar la posible influencia que la presencia de estos minerales puede tener en el comportamiento mecánico de esta falla.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y MATERIALES

La Falla de Padul-Nigüelas (FP en adelante) se ubica en la Zona Interna de la Cordillera Bética y separa los relieves de Sierra Nevada (bloque de muro) del graben de Padul (bloque de techo). La reciente actividad de la misma queda evidenciada en el escarpe continuo que la caracteriza sobre las dolomías triásicas alpujarrides. Tiene una longitud aproximada de 12 km, dirección NW-SE y un buzamiento predominante de unos 60-65° SW. Los materiales muestreados en las inmediaciones del plano de falla, expuesto gracias a la actividad de las canteras, son ultracataclasitas amarillentas, que forman parches discontinuos de hasta 10 cm de espesor en algunos puntos y cataclasitas de tonalidad grisácea que quedan por debajo, con una proporción de clastos de dolomita notablemente mayor. Además, se ha caracterizado el protolito, rocas dolomíticas afectadas por un metamorfismo de grado bajo.

RESULTADOS

El protolito de las rocas de falla está formado por dolomita acompañada de una pequeña fracción de silicatos: cuarzo, moscovita y flogopita. Las rocas de falla, sin embargo, presentan además de clastos dolomíticos, una matriz de grano fino con carbonatos (dolomita y calcita), óxidos de Fe y Ti, cuarzo y minerales de la arcilla (clorita, flogopita, esmectita, illita, kaolinita y talco). El enriquecimiento en silicatos observado en las rocas de falla respecto al protolito es coherente con el mayor contenido en elementos mayoritarios como el Si, Al, Fe, Ti y Ca, en detrimento de otros como el Mg. Entre los elementos traza, es significativa la presencia de Zn, con valores > 2000 ppm en algunas ultracataclasitas. Los mapas composicionales muestran que este enriquecimiento se produce en forma de bandas irregulares que rodean los clastos dolomíticos. Estas fases silicatadas han sido identificadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (TEM). La presencia de filosilicatos ha sido detectada en los difractogramas de rayos X de algunas rocas de falla, solo puntualmente. La presencia de talco en la fracción < 2 µm de una cataclasita motivó su estudio en el TEM. Los granos de talco, tal y como se han observado a escala nanométrica, tienen una longitud < 1 µm y un grosor de unos 100 nm y se sitúan siempre ocupando huecos entre granos de dolomita y calcita. Las imágenes de franjas reticulares, con espaciados a 9,4 Å y las difracciones de electrones ponen de manifiesto la ausencia de defectos cristalinos. Por otra parte, resultó llamativa la presencia en el plano de falla de pátinas formadas fundamentalmente por clorita-Mg y también, en menor presencia, esmectita. La homogeneidad y pureza composicional de estas cloritas magnésicas, carentes de Fe, ha permitido estimar la temperatura de formación mediante la aplicación de los geotermómetros de Bourdelle et al. (2013) e Inoue et al.

(2018). Los valores oscilan en un rango entre los 110-280 °C, con predominio de temperaturas próximas a los 200 °C.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estudio de las rocas de falla en la FP ha puesto de manifiesto la presencia de minerales de la arcilla no identificados en el protolito. Uno de los más significativos ha sido la clorita-Mg sobre el plano de falla. Además, se han observado cristales de talco en la cataclasita a escala nanométrica y siempre ubicados entre cristales de dolomita y calcita. El enriquecimiento en ciertos elementos (Si, Al, Fe, Ca, Ti and Zn) desde el protolito hacia las ultracataclasitas y su distribución en bandas discontinuas sugiere la presencia de fluidos de naturaleza hidrotermal cuya circulación estuvo controlada por la falla, que debieron promover reacciones en las rocas de falla. En el caso del talco, se ha demostrado experimentalmente su formación a partir de dolomita, sílice y agua a temperaturas que pueden ser inferiores a 200 °C (Wan et al., 2017). Esta reacción se ha descrito en el ámbito de las fallas y zonas de cizalla para un rango de temperaturas entre 170-400 °C a $P \leq 2$ kbar (e.g., Viti & Colletini, 2009). La reacción implica también la formación de calcita además de CO₂. Esto es coherente con una génesis ligada a la circulación de fluidos de naturaleza hidrotermal ricos en Si y de baja temperatura, que propiciarían su precipitación. Esta hipótesis es congruente además con las temperaturas obtenidas para las cloritas-Mg identificadas en el plano de falla (~200 °C).

Respecto al papel que los minerales de arcilla descritos pueden jugar en la dinámica de la FP, concretamente, el talco es el mineral más blando de la escala de Mohs y posee un coeficiente de fricción que al igual que en el caso de las esmectitas es $< 0,23$. Sin embargo y a pesar de que experimentalmente se ha demostrado que los filosilicatos en forma de capas ultrafinas contribuyen a un comportamiento mecánico estable de la falla, incluso cuando están presentes en proporciones ≤ 3 wt. % (Smeraglia et al., 2017), en este caso los granos de talco no se han observado formando un entramado continuo. Respecto a la clorita, sus propiedades de fricción son menos conocidas, pero promueve también un deslizamiento estable, mayor cuanto más magnésica es su composición (Moore & Lockner, 2015). La ausencia de eventos sísmicos históricos y los datos geodésicos de la FP (Gil et al., 2017) apuntan a un comportamiento estable de la falla, con un importante componente de deformación asísmica, lo que es coherente con la presencia de minerales de la arcilla autigénicos (clorita-Mg, talco y esmectita) formados a consecuencia de procesos de interacción roca-fluido en la zona de falla y que, con gran probabilidad, deben haber contribuido a ese comportamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación PGC2018-094573-B-I00 del MCIU-AEIFEDER y los Grupos de Investigación RNM-179 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. (2013): A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **165**, 723-735. DOI: 10.1007/s00410-012-0832-7.
- Gil, A.J., Galindo-Zaldívar, J., Sanz de Galdeano, C., Borque, M.J., Sánchez-Alzola, A., Martínez-Martos, M., Alfaro, P. (2017): The Padul normal fault activity constrained by GPS data: Brittle extension orthogonal to folding in the central Betic Cordillera. *Tectonophysics*, **712-713**, 64-71. DOI: 10.1016/j.tecto.2017.05.008.
- Inoue, A., Inoué S., Utada M. (2018): Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions. *Clay Miner.*, **53**, 143-158.
- Moore, D. & Lockner, D. (2015): Correlation of chlorite frictional strength with composition. *AGU abstracts*, **96**.
- Smeraglia, L., Billi, A., Carminati, E., Cavallo, A., Di Toro, G., Spagnuolo, E., Zorzi, F. (2017): Ultra-thin clay layers facilitate seismic slip in carbonate faults. *Sci. Rep.*, **7**, 664.
- Viti, C. & Colletini, C. (2009): Growth and deformation mechanisms of talc along a natural fault: a micro/nanostructural investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **158**, 529-542.
- Wan, Y., Wang, X., Chou, I., Hu, W., Zhang, Y., Wang, X. (2017): An experimental study of the formation of talc through interaction at 100-200 °C and vapor-saturation pressures. *Geofluids*, 3942826. DOI: 10.1155/2017/3942826.

Últimas fases de exhumación registradas en la falla de Bedmar - La Golondrina (Cordillera Bética)

Isabel Abad (*), Mario Sánchez-Gómez

Departamento de Geología y CEACTEMA. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

* autora de correspondencia: miabad@ujaen.es

Palabras Clave: Cemento carbonatado, Costra, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$. **Key Words:** Carbonate cement, Encrustation, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$.

INTRODUCCIÓN

Conocer los mecanismos de deformación que ocurren en las fallas y que pueden dar lugar a terremotos implica analizar cuidadosamente las fábricas de las rocas de falla. El estudio de estos materiales, que se realiza sobre muestras superficiales, se basa en rocas que han debido experimentar un proceso de exhumación, ya que los terremotos se originan a partir de una profundidad mínima de 2-3 km. Las fallas de salto en dirección o normales pueden exponer, debido a su funcionamiento, sus propias rocas de falla, pero las fábricas originadas en profundidad tendrán sobreimpuesta una fábrica desarrollada en condiciones más superficiales, que modificará en alguna medida los rasgos originales buscados. Esta comunicación pretende describir las últimas fases de funcionamiento de una falla esencialmente normal (Falla de Bedmar - La Golondrina, provincia de Jaén; Sanz de Galdeano et al., 2013), a través del estudio detallado de la evolución de su fábrica, incluyendo su mineralogía y composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$). El análisis microscópico de las diferentes pátinas que albergan las estrías de falla ha permitido plantear un modelo evolutivo de la falla durante las últimas fases de su exhumación hasta la actualidad, en un periodo que siempre deja su impronta, pero que no es habitualmente considerado.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y MATERIALES

La Falla de Bedmar - La Golondrina (FBG) es una falla normal, aunque con una geometría y cinemática compleja que combina sobre el mismo plano estrías con diversa orientación (Sanz de Galdeano et al., 2013). La falla, de unos 3 km de longitud y orientación NW-SE, se dispone perpendicularmente al frente montañoso bético sobre la Cuenca del Guadalquivir oriental, dando lugar a un semigraben por el que circula el río Cuadros. La FBG pone en contacto un basamento relativo, las secuencias carbonatadas mesozoicas del paleomargen Sudibérico, con un relleno de materiales fundamentalmente arcillosos del Mioceno. La FBG se originó junto a otras similares en el borde sur de la cuenca durante el Mioceno tardío, aunque llega a afectar a depósitos coluviales del Holoceno (Jiménez-Espinosa & Jiménez-Millán, 2003). La elevación del bloque de muro ha expuesto el plano de falla, que forma un escarpe topográfico vertical continuo de hasta 6 m de altura. La expresión geomorfológica de la FBG y la presencia de actividad sísmica en sus proximidades, confirmarían su actividad reciente.

La investigación se ha centrado en el escarpe principal. El material de partida son carbonatos cretácicos. Los materiales muestreados además del protolito son: la roca de falla, diversos tipos de costras, desde negras hasta color crema, algunas estriadas, otras de hábito botroidal, más una brecha formada sobre el conjunto litológico anterior.

MÉTODOS

Para el muestreo se utilizó un taladro portátil con el que se tomaron pequeños testigos a lo largo de un perfil vertical por el escarpe del plano de falla y en distintos puntos donde se observó la presencia de costras. La caracterización mineralógica y química de las muestras se ha llevado a cabo en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microfluorescencia de rayos-X (μXRF). La geoquímica de isótopos estables ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) para estimar el origen de los fluidos circulantes se han realizado en el Centro Científico y Tecnológico de la Universidad de Barcelona mediante espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS) en muestras del protolito, la roca de falla (cemento y matriz), costras estriadas y botroidales y cementos carbonatados estriados unos y fibrosos otros (perpendiculares al plano de falla y recubriendo fragmentos de la brecha).

RESULTADOS

El protolito es una roca caliza formada esencialmente por calcita y con contenido variable de microfósiles (foramíniferos, ostrácodos) correspondiente a una facies de grainstone peloidal y, en algunos casos, mudstone. El perfil vertical a lo largo del plano de falla, muestra una costra oscura que contrasta con el resto de materiales. Esta costra está formada por goethita, calcita y cuarzo y en las partes más anaranjadas, con aspecto limonítico, presenta además, hematites. En detalle, se observa que, puntualmente, bajo la costra oscura hay otro nivel de <1 mm de grosor de color blanco que la μ XRF muestra que es de naturaleza silíceo. Respecto a las brechas, los clastos de calcita son de bordes angulosos y tamaño variado (< 1mm a 1-2 cm) y en la matriz se han identificado también granos de cuarzo, venillas negras con pirita y marcasita y fracturas ocupadas por barita. Las imágenes de SEM del plano de falla ponen de manifiesto su escasa rugosidad, la presencia de microestrías y fracturas perpendiculares a estas en granos de calcita y cuarzo. Además, son frecuentes los espectros EDX que indican la presencia de C, Fe, Si y Al además de Ca y Mg.

Los resultados isotópicos muestran datos con diferentes firmas. Hay un grupo de datos correspondientes al protolito, los clastos y matriz de las brechas de falla, que no muestran evidencias de interacción roca-fluido, con valores de $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) y $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) que oscilan entre 2,7 y 0,8 ‰ y 28,7 y 34,6 ‰ respectivamente. Hacia valores isotópicos más bajos, hay otro grupo de datos correspondiente a las costras oscuras estriadas, con valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ que oscilan entre -3,8 y -7,5 ‰ y 28,9 y 24,7 ‰ respectivamente. Por último, se puede establecer un tercer grupo que engloba los datos isotópicos correspondientes a las costras botroidales y los cementos carbonatados (el de la brecha, el estriado y el fibroso) con valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ que oscilan entre -6,8 y -10,9 ‰ y 26,6 y 23,3 ‰ respectivamente. Los valores isotópicos más bajos corresponden al cemento fibroso.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La acción erosiva y la dinámica de la FBG han provocado la exhumación del plano de falla original. La etapa inicial registrada corresponde a la brechificación, restringida en el bloque de muro a pocos centímetros. Coetánea con esta fase se produce la primera costra oscura estriada, que se asocia a una circulación de fluidos a través de canales preferentes con precipitación de goethita. La presencia de sulfuros en algunas venillas de las brechas de falla, como la marcasita, apunta a un origen hidrotermal, poco oxidante y relativamente profundo de los fluidos. Conforme el bloque de muro asciende, la presión disminuye, abriéndose incipientes huecos que permiten la precipitación de goethita botroidal que, no obstante, aparece parcialmente estriada. En esta fase también precipitan costras carbonatadas de color crema, que indican una somerización en el origen del fluido. A partir de este momento, las costras no se ven estriadas, es decir, que el desplazamiento de la falla se va trasladando a nuevos planos en el bloque de techo, como sería esperable en una falla lítrica. Esto permite una apertura a lo largo de la falla original y la formación de una brecha de aspecto kárstico con fragmentos centimétricos que aparecen cementados por carbonatados fibrosos. Mientras que los datos isotópicos del protolito apuntan a su origen marino-somero, los correspondientes a las costras y cementos son notablemente distintos. Estos sugieren una fuente mixta, hipogénica y supergénica de fluidos kársticos. Los valores isotópicos del C < -4 ‰ son indicativos de un origen orgánico vegetal (Sharp, 2007) por lo que se puede estimar que por la zona de falla circuló agua de naturaleza meteórica procedente de suelos ricos en materia orgánica que intervinieron en la precipitación de los distintos tipos de cementos carbonatados descritos y las costras botroidales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos de Investigación PGC2018-094573-B-I00 y PGC2018-100914-B-I00 del MCIU-AE/FEDER y el Grupo de Investigación RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Jiménez-Espinosa, R. & Jiménez-Millán, J. (2003): Calcrete development in mediterranean colluvial carbonate systems from SE Spain. *J. Arid Environ.*, **53**, 479-48. DOI: 10.1006/jare.2002.1061.
- Sanz de Galdeano, C., García-Tortosa, F.J., Peláez, J.A. (2013): Estructura del Prebético de Jaén (Sector de Bedmar). Su relación con el avance del Subbético y con fallas en el basamento. *Rev. Soc. Geol. Esp.*, **26**, 55-68.
- Sharp, Z. (2007): *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, 344 p.

The role of siderite on abiotic nitrite reduction by dissolved Fe(II)

Alex Abu (1,2*), Cristina Domènech (1,2), Raúl Carrey (2,3), Dídac Navarro-Ciurana (1,2), Rosanna Margalef-Martí (4), Neus Otero (1,2,5)

(1) Grup MAiMA, Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia, Facultat de Ciències de La Terra, Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (Spain)

(2) Institut de Recerca de l'Aigua (IdRA), Universitat de Barcelona (UB), 08001, Barcelona (Spain)

(3) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (Spain)

(4) Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les matériaux (IPREM), Pau, (France)

(5) Serra Hunter Fellowship, Generalitat de Catalunya (Spain)

* corresponding author: alexabu@ub.edu

Key Words: Abiotic nitrite reduction, Isotopic fractionation, Site preference.

INTRODUCTION

Iron redox reactions affect the fate and transformation of groundwater NO_3^- . Fe(II) present in groundwater as dissolved Fe(II) or Fe(II) sorbed onto mineral surfaces is oxidised into Fe(III) (oxyhydr)oxides using NO_3^- as an electron acceptor in anoxic conditions by biotic or abiotic means (Bryce et al., 2018). N_2O is produced as an end product during abiotic nitrate-reducing Fe(II) oxidation (NRFO) (Wang et al., 2019). NO_2^- , an intermediate product during NO_3^- reduction by biotic or abiotic means, is chemically very reactive and readily reduced to N_2O by abiotic means (Wankel et al., 2017). Studies have shown that Fe(II) minerals such as iron-rich smectites, green rust and siderite are reactive and can enhance abiotic NO_2^- reduction (Grabbe et al., 2017). The occurrence of abiotic NO_2^- reduction leads to the relative segregation of the lighter and heavy isotopes of N and O (kinetic isotope fractionation, ϵ) (Chen & MacQuarrie, 2005) providing an effective tool to quantify abiotic NO_2^- reduction processes. In the light of this, batch experiments were performed to assess the potential of micro-sized siderite to enhance abiotic NO_2^- reduction in laboratory batch experiments.

METHODOLOGY

Three series of abiotic batch experiments were performed (Sd, Fe and FeSd): Sd containing only siderite, Fe containing only dissolved Fe(II), and FeSd containing dissolved Fe(II) and siderite (Fig. 1A). In all series, a 1.0 mM NO_2^- synthetic water solution was prepared in the laboratory. In Fe and FeSd experiment, Fe(II) was added to achieve a Fe(II)/ NO_2^- a ratio of 5. A fixed mass of siderite (50 mg) was employed in Sd and FeSd experiments. For each experiment, samples, each contained in 20 mL headspace vials were crimped with butyl rubber stoppers under an Ar atmosphere. Bottles of each series were sacrificed at different times and the concentration of NO_2^- and N_2O was determined from the peak amplitudes obtained in an isotope ratio mass spectrometer (IRMS). The $\delta^{15}\text{N}$ from NO_2^- was analysed following the sodium azide reduction method, while $\delta^{15}\text{N}$ - N_2O from the vials headspace was analyzed using a Pre-Con (Thermo Scientific) coupled to an IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific). Commercial N_2O used as reference gas was calibrated using the international standard USGS-51.

RESULTS AND DISCUSSION

3 % NO_2^- was removed in Sd, 56 % in Fe and 83 % in FeSd experiments (Fig. 1B) while $\delta^{15}\text{N}$ - NO_2^- increased from -26.8 to -26.0 ‰ in Sd, -26.4 to -18.0 ‰ in Fe and -26.3 to -15.2 ‰ in FeSd. Similar $\epsilon^{15}\text{N}$ - NO_2^- was observed in all sets of experiments, $\epsilon = -10.8$ ‰ in FeSd, $\epsilon = -13.1$ ‰ in Fe and $\epsilon = -17.3$ ‰ in Sd (Fig. 1C). $\delta^{18}\text{O}$ of NO_2^- is not reported due to the equilibration of $\delta^{18}\text{O}$ - NO_2^- with water. Site preference (SP) of $+22.5 \pm 0.5$ ‰ and $+23.5 \pm 0.7$ ‰

were obtained in Fe and FeSd respectively. In Sd N_2O was rarely accumulated in the headspace of the vials. Previous studies have also reported a lack of reactivity of only siderite with NO_2^- in abiotic experiments (Margalef-Martí et al., 2020). 23 % and 19 % of NO_2^- removed in Fe and FeSd was accumulated as N_2O in the headspace at the end of the experiment. $\delta^{15}N$ of the generated N_2O increased from -57.1 to -38.6 ‰ in Fe and from -52.6 to -36.6 ‰ in FeSd. The sum of the residual NO_2^- in solution and the N_2O produced in the headspace of each vial (N_t) was not always equal to the initial NO_2^- in Fe and FeSd. N_t decreased with reaction time, decreasing from 93 % at the beginning of the Fe to 57 % at the end of Fe and 95 % to 57 % in FeSd. In Sd, N_t was almost equal to the initial NO_2^- in all vials. The difference between the initial NO_2^- and N_t could be attributed to the dissolution N_2O in the synthetic water or the production of NO in the process.

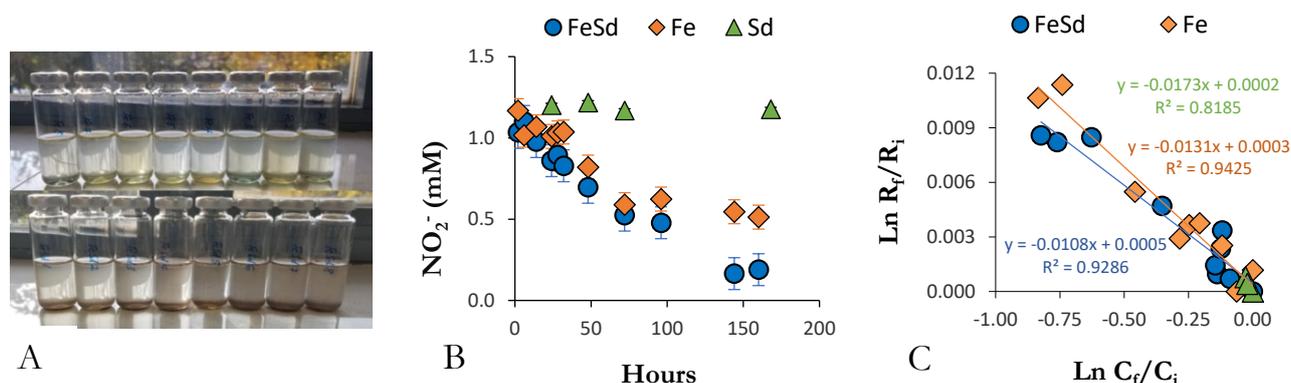


Fig 1. (A) Scheme of the experimental setup. (B) Evolution of NO_2^- concentration in experiments containing dissolved Fe(II) and siderite (FeSd), only dissolved Fe(II) (Fe) and only siderite (Sd). (C) A plot of the natural logarithm of $\delta^{15}N$ fraction against substrate fraction in the residual NO_2^- pool depicting the isotopic fractionation observed in FeSd, Fe and Sd experiments.

CONCLUSIONS

In laboratory batch experiments, dissolved Fe(II) at Fe(II)/ NO_2^- ratio of 5 induced abiotic nitrite reduction. The Fe(II) in equilibrium with siderite in Sd experiments is too small that little or no reactivity is observed. In FeSd, Fe(II) is sorbed onto the mineral surface leaving Fe(II) in both aqueous and solid-bound forms enhancing abiotic nitrite reduction. N_2O produced in FeSd was mainly dissolved in the synthetic water.

REFERENCES

- Bryce, C., Blackwell, N., Schmidt, C., Otte, J., Huang, Y.M., Kleindienst, S., Tomaszewski, E., Schad, M., Warter, V., Peng, C., Byrne, J.M., Kappler, A. (2018): Microbial anaerobic Fe(II) oxidation – Ecology, mechanisms and environmental implications. *Environ. Microbiol.*, **20**, 3462–3483. DOI: 10.1111/1462-2920.14328.
- Chen, D.J. & MacQuarrie, K.T. (2005): Correlation of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ in NO_3^- during denitrification in groundwater. *J. Environ. Eng. Sci.*, **4**, 221–226. DOI: 10.1139/s05-002.
- Grabb, K.C., Buchwald, C., Hansel, C.M., Wankel, S.D. (2017): A dual nitrite isotopic investigation of chemodenitrification by mineral-associated Fe(II) and its production of nitrous oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **196**, 388–402. DOI: 10.1016/j.gca.2016.10.026.
- Margalef-Martí, R., Carrey, R., Benito, J.A., Martí, V., Soler, A., Otero, N. (2020): Nitrate and nitrite reduction by ferrous iron minerals in polluted groundwater: Isotopic characterization of batch experiments. *Chem. Geol.*, **548** p119691. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119691.
- Wang, Q., Liu, Q., Hu, Y., Ding, J., Ma, Q., Zong, K., Yang, Z. (2019): Effect of carbon source derived from macrophytes on microbial denitrification in constructed wetlands: Role of plant species. *Bioresour. Technol. Reports*, **7**, 1–5. DOI: 10.1016/j.biteb.2019.100217.
- Wankel, S.D., Ziebis, W., Buchwald, C., Charoenpong, C., De Beer, Di., Dentinger, J., Xu, Z., Zengler, K. (2017): Evidence for fungal and chemodenitrification based N_2O flux from nitrogen impacted coastal sediments. *Nat. Commun.*, **8**, 1–11. DOI: 10.1038/ncomms15595.

Formación de carbonatos en medios costeros asociados a la alteración de residuos siderúrgicos (Playa de Portazuelos, Asturias)

Pedro Álvarez-Lloret (1,2*), Emma Quijada (1), Alejandro Cearreta (3)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18005, Granada (España)

(3) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao (España)

* autor de correspondencia: pedroalvarez@uniovi.es

Palabras Clave: Carbonatación, Escoria, Portazuelos, Litificación. **Key Words:** Carbonation, Slag, Portazuelos, Lithification.

INTRODUCCIÓN

Entre los vertidos de actividades industriales caben destacar los residuos de siderurgia acumulados en numerosas zonas costeras del mundo. Por ejemplo, en Reino Unido, país con una larga tradición siderúrgica, se calcula que existen más de 160 millones de m³ de residuos siderúrgicos, de los cuales alrededor del 17% se encuentran en zonas litorales o supralitorales (Riley et al., 2020). A nivel nacional, se han estudiado algunos depósitos de residuos de siderurgia acumulados en playas adyacentes al estuario del Nervión-Ibaizabal, en el País Vasco, en los que se han llegado a describir procesos de cementación temprana y desarrollo de “beachrocks” (Arrieta et al., 2011). En el presente trabajo, se documenta un depósito de residuos de siderurgia en la costa asturiana, concretamente en la playa de Portazuelos (concejo de Gozón). Estos materiales fueron vertidos al mar en la década comprendida entre 1962 y 1972 por la Empresa Nacional Siderúrgica (ENSIDESA), que transportaba los residuos de fundición mediante un teleférico desde su planta de Avilés hasta la zona de cabo Negro donde eran arrojados por el acantilado. Estos vertidos se acumularon en dicha ensenada y se litificaron produciendo una cementación de fases carbonáticas.

Este trabajo parte de la hipótesis sobre una posible relación entre la presencia de estos residuos de siderurgia y los procesos de litificación temprana ocurridos en esta playa. Para comprobar esta hipótesis, se establecieron los siguientes objetivos: 1) describir las características químicas de los clastos y sedimentos acumulados, 2) caracterizar composicional y estructuralmente los cementos precipitados, y 3) proponer un modelo genético que permita explicar la formación de los cementos identificados. Además, el estudio de los procesos de carbonatación mineral asociados a estos vertidos podrá servir para establecer potenciales estrategias de secuestro de CO₂ o metales pesados.

METODOLOGÍA

Para la realización de este trabajo se tomaron un total de 17 muestras de campo a lo largo de una columna estratigráfica levantada en un corte de la playa de Portazuelos. A partir de estas rocas (“beachrock”) se prepararon láminas delgadas y probetas pulidas para los posteriores análisis mediante diversas técnicas de caracterización química, estructural y morfológica. La composición química de las muestras se determinó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X mod. Shimadzu EDX-720 (FXR-EDX), trabajando a un voltaje de 50 kV y una corriente de 40 μ A. La mineralogía de las probetas (*i.e.*, clastos de escorias de fundición y cementos) se estudió utilizando un difractor bidimensional de rayos X (2D-XRD) mod. Bruker D8 DISCOVER, equipado con un detector 2D DECTRIS PILATUS 3 100K-A, en las condiciones: Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å), 50 kV y 30 mA, con colimadores intercambiables de 0,5-0,3-0,1 mm de diámetro. Los patrones 2D-XRD se registraron en un rango angular de barrido 2 θ entre 20° y 60°, considerando 19 pasos totales de barrido y 40 s/paso. Además, se analizaron varias láminas delgadas de interés para el estudio de la textura de los cementos de las rocas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) mod. JEOL JSM 5600 operando a 20 kV y 10 mA. Previamente las muestras fueron cubiertas con Au.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del análisis mediante FRX de las probetas pulidas mostraron porcentajes relativos elevados para algunos elementos expresados como óxidos característicos en escorias de procesos de fundición ferrosos: Fe_2O_3 (41-53 %), CaO (18-26 %), SiO_2 (11-18 %), Al_2O_3 (9-11 %), MnO (5-7 %), P_2O_5 (3-6 %) y K_2O (aprox. 1 %). La detección de SiO_2 indicaría la presencia de una fase silíceas, como el cuarzo u otras posibles fases silicáticas, junto con Al_2O_3 y K_2O . La presencia de CaO indicaría su asociación a carbonatos u otros silicatos. Adicionalmente, se detectaron elementos en menor proporción relativa (<0,5 %) como son ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , SO_3 , V_2O_5 , SrO , CuO y ZrO_2 .

Los análisis mediante XRD de los clastos más abundantes identificados en las probetas detectaron las fases cristalinas mullita junto con un fosfato de aluminio. La mullita es una fase cristalina de composición aproximada $\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{15}$, que puede provenir de los procesos de alta temperatura que se generan durante la producción del acero, ya que presenta una elevada estabilidad térmica y química, empleándose comúnmente como material refractario. Por otra parte, el fosfato de aluminio se utiliza como aglomerante en materiales refractarios para conseguir mayor estabilidad térmica. Además, los resultados también muestran la presencia de silicatos de calcio junto con óxidos de hierro y calcio, compuestos muy abundantes en escorias de fundición. El análisis por XRD también ha permitido determinar la presencia de cementos carbonatados, principalmente formados por calcita y aragonito, estando presente el cuarzo de forma puntual en algunas muestras. Mediante las imágenes de MEB se ha identificado la textura de cementos micríticos de composición calcítica y cristales aciculares que corresponderían a cementos de aragonito. Asimismo, los análisis químicos con EDX muestran que los clastos están compuestos por proporciones variables de Fe, Ca, Si, O, Mn y Mg. La comparación de estos análisis composicionales con la mineralogía de los clastos identificada con DRX, corroboraría que estos clastos están formados por silicatos de aluminio y de calcio, además de óxidos de hierro, de hierro y calcio, y de manganeso.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante estas técnicas han permitido identificar la composición mayoritaria de los clastos de las escorias (principalmente silicatos de calcio y aluminio, fosfatos de aluminio y óxidos metálicos) y la distribución y textura de las diferentes generaciones de cementos precipitados. El aumento de la alcalinidad y la lixiviación de calcio consecuencia de la alteración de los clastos de escoria (Bacocchi et al., 2010), junto con la presencia de grupos carbonatos disueltos en las aguas marinas, pudieron favorecer la precipitación de estos cementos carbonáticos y la formación de una “beachrock”, típica de costas más cálidas. Estos mecanismos de precipitación de carbonatos asociados a la acumulación de escoria de fundición en la playa de Portazuelos (Asturias, España) representan un interesante modelo para evaluar el uso potencial de residuos de siderurgia en el secuestro de CO_2 o la posible captación de metales pesados durante los procesos de carbonatación mineral.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido apoyada por los proyectos: PCI2019-111931-2 (ACT-ERANET), MINECO RTI2018-095678-B-C21 (MCIU/AEI/FEDER, UE).

REFERENCIAS

- Arrieta, N., Goienaga, N., Martínez-Arkarazo, I., Murelaga, X., Baceta, J.I., Sarmiento, A., Madariaga, J.M. (2011): Beachrock formation in temperate coastlines: Examples in sand-gravel beaches adjacent to the Nerbioi-Ibaizabal Estuary (Bilbao, Bay of Biscay, North of Spain). *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. and Biomolec. Spectr.*, **80**, 55-65. DOI: 10.1016/j.saa.2011.01.031.
- Bacocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletini, A., Pomi, R. (2010): Carbonation of stainless steel slag as a process for CO_2 storage and slag valorization. *Waste and biomass valorization*, **1**, 467-477. DOI: 10.1007/s12649-010-9047-1.
- Riley, A.L., MacDonald, J.M., Burke, I.T., Renforth, P., Jarvis, A.P., Hudson-Edwards, K.A., McKie, J., Mayes, W.M. (2020): Legacy iron and steel wastes in the UK: Extent, resource potential, and management futures. *J. Geochem. Explor.*, **219**, 106630. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106630.

Movimientos del terreno en Barberà de la Conca: datos texturales, mineralógicos y geoquímicos

Sandra Amores (1), Àngels Canals (1*), Neus Otero (1), Joan Martínez Bofill (2)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona (UB), 08028, Barcelona (España)

(2) GEOMAR Enginyeria del Terreny SLP, 08015, Barcelona (España)

* corresponding author: angelscanals@ub.edu

Palabras Clave: Anhidrita, Isótopos estables, Sulfato, Yeso. **Key Words:** Anhydrite, Stable isotopes, Sulphate, Gypsum.

INTRODUCCIÓN

El municipio de Barberà de la Conca (Conca de Barberà, Tarragona) se ve afectado, desde el año 2010, por la aparición y movimiento de grietas, con una afectación importante en edificios. Existen estudios de la zona que constatan el movimiento del terreno y lo relacionan con los cambios de volumen debidos a las transformaciones en profundidad anhidrita-yeso (IGC, 2011). Barberà de la Conca se localiza en el margen SE de la Cuenca del Ebro, en concreto, en el extremo SSW de una depresión erosiva de dimensiones quilométricas y morfología elongada en dirección SW-NE (Ortí et al., 2007). Los materiales del Eoceno y Oligoceno de la zona, presentan numerosas intercalaciones de sulfatos que se disponen con una orientación SW-NE y buzamiento $< 20^\circ$ al NNW. Con la finalidad de conocer en detalle los materiales de la zona, presentamos datos estructurales-texturales, mineralógicos (petrografía y difracción de rayos-X) de 14 muestras procedentes de un sondeo profundo (230 m) que se realizó en el municipio en 2017. También aportamos el análisis químico de 7 aguas de los acuíferos de la zona y discutimos las composiciones isotópicas tanto de los sulfatos disueltos en las aguas como de las fases sulfatadas del sondeo.

RESULTADOS

Los materiales presentes en el sondeo son principalmente filosilicatos (illita, moscovita y en menor cantidad palygorskita y caolinita), así como sulfatos (yeso y anhidrita), carbonatos (calcita y dolomita), cuarzo y, excepcionalmente, pirita (GEOMAR, 2019). Entre los sulfatos, el yeso es la fase habitual en la zona más superficial de la serie, mientras que la anhidrita aparece a 75 m, predominando a partir de esa profundidad. Se ha distinguido una vena de yeso fibroso, de orden métrico y grosor de 5 mm, a profundidades superiores a 200 m. A partir de las características texturales se han diferenciado cuatro tipos de sulfatos: lenticular, nodular, masivo y fibroso (Fig. 1A-B). Es importante destacar que las texturas nodular y lenticular son policristalinas, bien monominerálicas con yeso o anhidrita o con una mezcla poliminerálica de ambos sulfatos. La textura fibrosa es siempre de yeso. Además, si bien todas las texturas están presentes en toda la extensión del sondeo, el grosor acumulado de las venas de yeso fibroso es creciente hacia el techo del mismo.

Los resultados isotópicos de los sulfatos del sondeo y de las aguas se detallan en la Figura 1C. Las composiciones isotópicas de las muestras de yeso presentan poca variabilidad en la $\delta^{34}\text{S}$ a lo largo del sondeo, y un amplio rango de $\delta^{18}\text{O}$. Las muestras de anhidrita sin embargo muestran una mayor variabilidad en $\delta^{34}\text{S}$ y un rango menor para $\delta^{18}\text{O}$. El muestreo de las aguas subterráneas de la zona permite clasificarlas como sulfatadas cálcicas y bicarbonatadas cálcicas. Todas las muestras están subsaturadas en yeso/anhidrita y dos de ellas están ligeramente sobresaturadas en calcita. La composición isotópica de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ indica que las muestras siguen la línea meteórica local. La $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto en las aguas subterráneas se detallan en la Figura 1C.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las observaciones petrográficas de los sulfatos en las muestras estudiadas indican que los agregados policristalinos monominerálicos (yeso) o poliminerálicos (yeso + anhidrita), con texturas lenticulares y nodulosas, son resultado de reemplazamiento. El ajuste a volumen constate del cambio de anhidrita a yeso, implicaría un aporte al medio del sulfato y calcio sobrante. Este incremento de sulfato y calcio aumentaría la sobresaturación del yeso que a su vez facilitaría la formación de las venas de yeso fibroso (Merino et al., 2006; Meng et al., 2019).

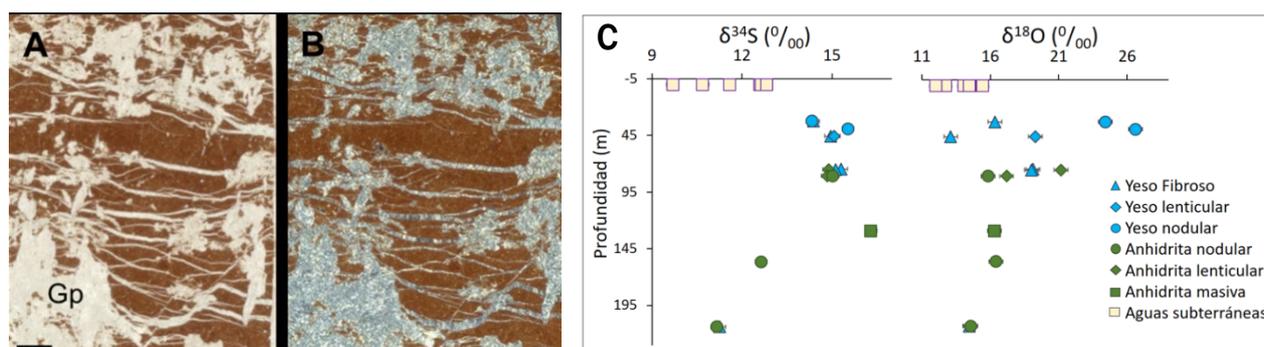


Fig 1. A) Escaneado de alta resolución de la lámina delgada 39,0. **B)** Igual a A con polarizador y analizador. Gp. Yeso. Barra inferior en A: 3mm. Obsérvense los agregados de yeso policristalino en nódulos y con morfologías lenticulares, así como venas de yeso fibroso en la roca arcillosa marrón. **C)** Composición isotópica de S (izquierda) y oxígeno (derecha) respecto la profundidad de las muestras de yeso y anhidrita. Se han representado a una profundidad de 0 m las muestras de aguas subterráneas.

El reemplazamiento de anhidrita por yeso no comporta un cambio en la composición isotópica de la molécula sulfato (Utrilla et al., 1992; Clark & Fritz, 1997). Así, las muestras de anhidrita lenticular tienen valores de $\delta^{34}\text{S}$ concordantes con los valores de yesos de la zona publicados por Ortí et al. (2007). En cambio, la precipitación de yeso a partir de una solución, sí que provoca fraccionamiento isotópico y éste es mayor para el oxígeno que para el azufre (Van Driessche et al., 2016) hecho que explica que algunas muestras de yesos presenten valores más elevados de $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto. La composición isotópica de parte de las muestras de yeso fibroso concuerda con una precipitación a partir de soluciones que han disuelto yesos de la serie (o de aporte de Ca^{2+} y SO_4^{2-} debido al reemplazamiento isovolumétrico la anhidrita por yeso), pero las muestras situadas a mayor profundidad (de yeso y anhidrita) muestran valores no compatibles con estas hipótesis. Asimismo, las muestras de yeso nodular presentan valores muy elevados de $\delta^{18}\text{O}$ que podrían implicar diversos procesos de disolución re-precipitación. Si bien el estudio ha confirmado la presencia de vetas de yeso fibroso que podría explicar la expansión, queda pendiente determinar que factor/es han podido desencadenar o acelerar este proceso.

REFERENCIAS

- Clark, K.I. & Fritz, P. (1997): Environmental isotopes in hydrogeology. New York, Lewis, 328 p.
- GEOMAR (2019): Caracterització Mineralògica, Petrogràfica i Geoquímica del substrat rocós profund d'unes mostres de sondatge realitzat a Barbera de La Conca. Informe interno, 112 p.
- IGC 2011. Caracterització geofísica del subsòl de Barberà de la Conca, estudi de la zona afectada per esquerdes. Informe GA-007/11. 2 p.
- Meng, Q., Hooker, J.N., Cartwright, J. (2019): Progressive Accretion of Antitaxial Crystal Fibres: Implications for the Kinematics and Dynamics of Vein Dilation. *J. Struct Geol.*, **126**, 25–36.
- Merino, E., Canals, A., Fletcher, R.C. (2006): Genesis of Self-Organized Zebra Textures in Burial Dolomites: Displacive Veins, Induced Stress, and Dolomitization. *Geol. Acta*, **4**, 383–93.
- Ortí, F., Rosell, L., Ingles, M., Playà, E. (2007): Depositional Models of Lacustrine Evaporites in the SE Margin of the Ebro Basin (Paleogene, NE Spain). *Geol. Acta*, **5**, 19–34.
- Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F., Pueyo, J.J. (1992): Oxygen and sulfur isotope composition as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chem. Geol.*, **102**, 229–244.
- Van Driessche, A.E.S., Canals, A., Ossorio, M., Reyes, R.C., García-Ruiz, J.M. (2016): Unraveling the Sulfate Sources of (Giant) Gypsum Crystals Using Gypsum Isotope Fractionation Factors. *J. Geol.*, **124**, 235–45.

Evaluación del riesgo ecotoxicológico en suelos afectados por actividades mineras en la Faja Pirítica mediante aplicación de bioensayos

Óscar Andreu-Sánchez (1), José María Esbrí (2), Luz García Lorenzo (2*), Xabier Arroyo Rey (3), Mario Iglesias-Martínez (2), Elena Crespo-Feo (2), Pedro Castiñeiras (2), Ramón Sánchez-Donoso (4), Nuria Ruiz-Costa (1)

(1) Departamento de Biología Celular y Biología Funcional. Universidad de Valencia, 46100, Valencia (España)

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

(3) Unidad de Técnicas Geológicas. CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(4) Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

*corresponding autor: luzgarcia@ucm.es

Palabras Clave: Contaminación de suelos, Elementos potencialmente tóxicos, Ecotoxicología, Faja Pirítica. **Key Words:** Soil contamination, Potentially toxic elements, Ecotoxicology, Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) en suelos afectados por actividades mineras supone un grave problema ambiental. Estos contaminantes pueden introducirse en la cadena trófica, por lo que puedes suponer un riesgo inaceptable para los ecosistemas y la especie humana.

Este trabajo tiene por objetivo la aplicación de indicadores geoquímicos, mineralógicos, ecotoxicológicos y biológicos para una evaluación integral de los riesgos ecológicos relacionados con la movilidad, ecotoxicidad y biodisponibilidad de EPTs en el distrito minero de Lousal, Portugal. En particular, la toxicidad se evaluó mediante el uso de cuatro bioensayos: algas, ensayos de citotoxicidad con la línea celular HaCaT (dérmica), lombrices de tierra y crustáceos.

ZONA DE ESTUDIO

El distrito minero de Lousal se localiza en la provincia de Setúbal (Portugal). La actividad minera en la zona se desarrolló entre 1900 y 1988, y se extrajeron grandes cantidades de pirita. Además, la historia de explotación de este yacimiento incluyó la extracción de Cu, ligado al gossan y zonas con enriquecimiento supergénico.

La actividad llevada a cabo en la zona ha producido un gran volumen de residuos mineros, cuya elevada reactividad química ha desencadenado la generación de drenajes ácidos de mina, suponiendo un grave problema mediomambiental. Actualmente se está llevando a cabo un proyecto de restauración (LIFE RIBERMINE ENV/ES/000181).

MATERIAL Y METODOLOGÍA

La caracterización geoquímica y mineralógica se ha realizado en trece muestras superficiales (0-25cm) de suelos del Distrito Minero de Lousal (Portugal). Los contenidos en Zn, Fe, Cd, Pb y Cu se han determinado mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Epsilon 1 de la empresa Malvern Panalytical (Universidad de Castilla La Mancha). Además, se ha realizado una caracterización de la composición mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX) en muestra de polvo, con un difractómetro Bruker (Unidad de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid).

El análisis ecotoxicológico se ha realizado en 6 muestras, seleccionadas como representativas del muestreo realizado en la zona. A las muestras seleccionadas se les ha realizado un ensayo de lixiviación según lo establecido en el Real Decreto 9/2005. En concreto, se ha aplicado el método DIN 38414-S4.

Para el análisis del riesgo ecotoxicológico se han realizado 4 bioensayos: bioensayo de inmovilización en el crustáceo *Daphnia magna*, inhibición en el crecimiento del alga *Raphidocelis subcapitata*, determinación de la toxicidad subcrónica con *Eisenia fetida* y un ensayo de citotoxicidad en células de keratinocitos humanos (HaCaT).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis geoquímico y mineralógico demuestran que los residuos mineros presentes en la zona están afectados por intensos procesos de meteorización produciendo una contaminación por EPTs en los suelos adyacentes, así como una movilización de éstos a los cursos de agua. El contenido total de EPTs en suelos muestras que existen concentraciones muy elevadas de As y Cu, mientras que en el caso de Zn y Pb los valores oscilan según la localización del punto de muestreo. Las concentraciones de Cd no son muy elevadas en ninguno de los puntos analizados.

Los bioensayos realizados muestran distinta sensibilidad a los contaminantes analizados, siendo el ensayo en lombriz de tierra el menos sensible de los cuatro.

A pesar de que el contenido total en EPTs es elevado, las concentraciones presentes en los extractos solubles son bajas, siendo los elementos más extraíbles Zn, Cu y As (Tabla 1). La toxicidad en estos extractos es elevada, siendo *Daphnia magna* la especie más sensible, seguida del alga *Raphidocelis subcapitata*.

	LOS06	LOS07	LOS09	LOS10	LOS13
As (mg/L)	0,011	0,006	0,004	0,003	0,01
Zn (mg/L)	152,2	16,2	80,4	113,3	144,3
Cu (mg/L)	99,6	0,1	22,6	31,3	27,7

Tabla 1. Contenido en EPTs en el extracto soluble de los suelos seleccionados.

La UE recomienda el uso de métodos alternativos para la evaluación de la toxicidad en organismos superiores. En este sentido, en este estudio se ha seleccionado el uso de keratinocitos para la evaluación del efecto potencial de los EPTs en la especie humana a través de una exposición dérmica. Los resultados obtenidos muestran una relación similar entre los niveles de metales detectados en los elutriados de cada suelo y la citotoxicidad a la encontrada en bioensayos ecotoxicológicos directos.

De las muestras seleccionadas, todas excepto la LOS07 pueden clasificarse como afectadas por “muy elevada toxicidad aguda” o “extremada toxicidad aguda” para ecosistemas acuáticos, según la clasificación propuesta por Persoone et al. (2003).

CONCLUSIONES

La aplicación de bioensayos de toxicidad junto con la caracterización geoquímica y mineralógica es una herramienta útil para establecer el grado de contaminación y el riesgo ambiental que suponen los EPTs.

Es necesario que la normativa ambiental recoja valores máximos de toxicidad en distintos organismos que permita realizar un análisis de riesgos, tanto para la salud humana como para los ecosistemas.

FINANCIACIÓN

Este trabajo se ha financiado con el proyecto LIFE RIBERMINE (LIFE18 ENV/ES/000181): Fluvial freshwater habitat recovery through geomorphic based mine ecological restoration in Iberian Peninsula” y el PID2020-117332GB-C21 y PID2020-117332GB-C22 MCIN AEI/10.13039/501100011033.

REFERENCIAS

- DIN 38414-S4 (1984): Determination of leachability by water (S4). German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge. Sludge and Sediments (group S).
- Persoone, G., Marsalek, B., Blinova, I., Törökne, A., Zarina, D., Manusadzianas, L., Nalecz-Jawecki, G., Tofan, L., Stepanova, N., Tothova, L., Kolar, B. (2003): A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environ. Toxicol.*, **18**, 395-402. DOI: 10.1002/tox.10141.

Optimización a escala de laboratorio del proceso de concentración de celestita utilizando un hidrociclón y medios densos

Noemi Ariza-Rodríguez (1,2,3*), Alejandro Rodríguez Navarro (1), Mónica Calero de Hoces (2), Mario Jesús Muñoz Batista (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(2) Departamento Ingeniería Química Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(3) Canteras Industriales S.L.

* corresponding author: noemiar@correo.ugr.es

Palabras Clave: Celestita, Medios densos, Hidrociclón. **Key Words:** Celestite, DMS, Hydrocyclone.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de celestita de Montevive en Granada es la mayor reserva de Europa de este mineral de estroncio, que recientemente ha sido clasificado como materia prima crítica. Canteras Industriales S.L (CI), la empresa que explota la mina, ha procesado tradicionalmente solo el mineral de alta ley (>80 % de celestita). El objetivo de esta investigación es estudiar el beneficio del mineral de media ley (60-69 %), acumulado escombreras de la mina, tras un proceso de concentración por medios densos. El método de separación por medios densos (DMS) consiste en la aplicación de una suspensión de gravedad específica intermedia entre la mena y la ganga en el equipo de separación, para facilitar la concentración de la fase mineralógica de interés (celestita) (Magwai & Bosman, 2008, Wills & Finch, 2016)). El uso de hidrociclones con medios densos en procesos de separación mineral son muy eficientes y permiten obtener concentraciones de alto grado y altos rendimientos (Napier-Munn, 2018). Se pretende llevar a cabo la optimización, a escala de laboratorio, de los parámetros del proceso de concentración en la planta piloto de hidrociclones de la empresa Advanced Mineral Processing (AMP). Una planta de concentración y recuperación de mineral de celestita a escala industrial reduciría los costes de explotación de la mina evitando las voladuras y desmontes, la generación de nuevos residuos y la reducción del consumo de combustible. La implementación de esta tecnología minimizaría el impacto medioambiental de la explotación minera haciéndola más sostenible y ecológica.

MÉTODOS

Separación por Medios Densos

Para los ensayos de separación por medios densos (DMS), se utilizaron cuatro tipos de minerales densos, tres de ferrosilicio de diferentes granulometrías: CG (Course grade), F (Fine) y C40 (Cyclone 40) y una mezcla de ferrosilicio y magnetita 2:1 (FM).

Celestita de Montevive

Se utilizó una muestra de 2000 kg del mineral y se molió hasta un tamaño de partícula (inferior a) 6 mm para adaptarse a las condiciones de procesamiento. Se utilizó un mineral de grado medio (70% de SrSO₄ (Ba) como mínimo) que es el más común de la mina de Montevive. La ganga predominante eran carbonatos (15-18%). En las instalaciones de AMP además se llevó a cabo el proceso de deslamado del mineral (para eliminar los finos presentes).

Ensayo, toma de muestra y análisis

Los ensayos se llevaron a cabo en la planta piloto de hidrociclonado y una vez estabilizado el flujo, se tomaron muestras del flotado y el hundido del hidrociclón. Para procesar la pulpa con partículas de menos de 250 µm fue necesario un sistema de separación magnética y la floculación de la fracción no magnética. Se analizaron la

composición mineral de cuatro muestras por ensayo (flotado y hundido; fracciones mayores y menores de 250 μm) mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractor Xpert Pro (Panalytical).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX mostraron las principales fases minerales detectadas en el mineral sin procesar y en el mineral después del deslamado. El porcentaje del mineral principal (celestita) se incluyen la Figura 1. Las tablas contienen la concentración en cada corriente, flotado y hundido, para cada tamaño de partícula >250 μm y <250 μm .

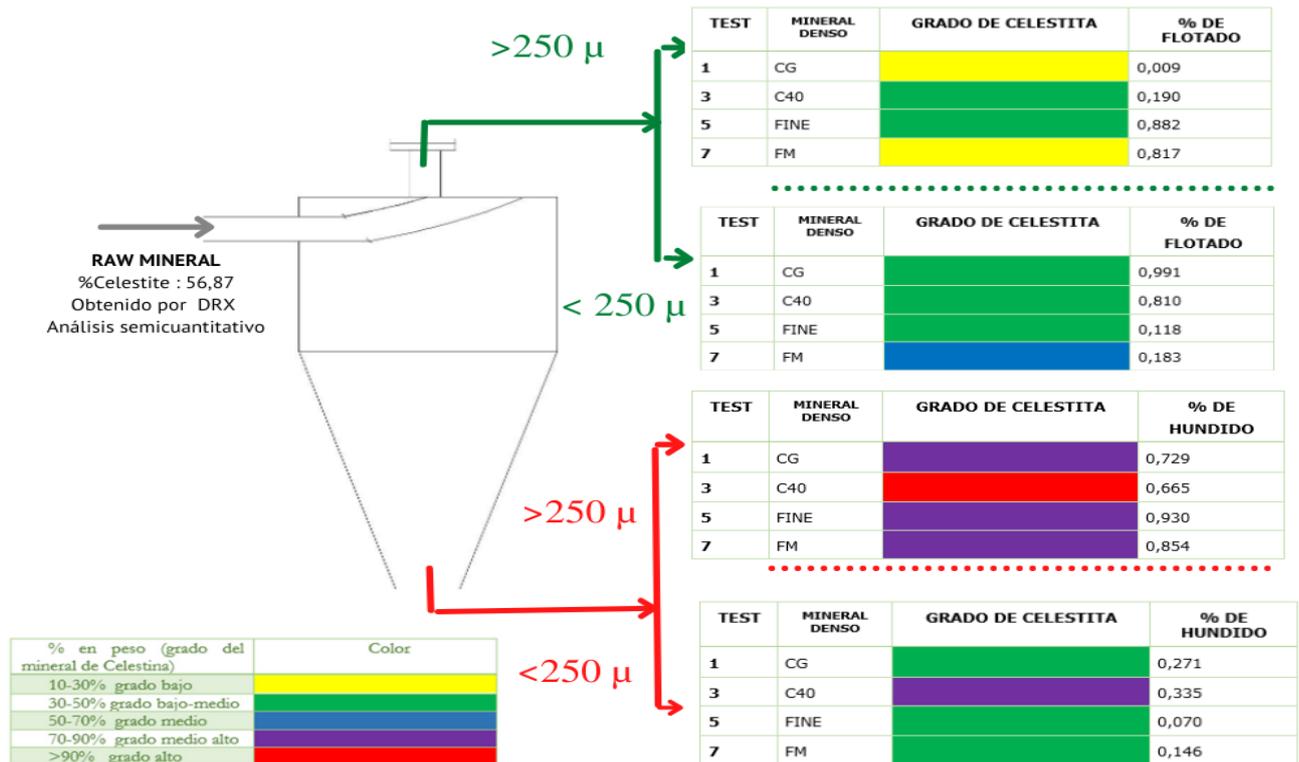


Fig 1. Porcentaje de celestita en las diferentes corrientes del proceso de concentración con hidrociclones.

CONCLUSIONES

Los mejores resultados del proceso de concentración del mineral de celestita se consiguen en la corriente de hundido para granulometrías por encima de las 250 μm , cuando se usa el medio denso C40 de ferrosilicio, que tiene la granulometría más baja de los medios ensayados. Sin embargo, para valorar mejor el proceso de concentración hay que considerar el efecto del deslamado inicial, y el rendimiento o porcentaje de mineral que se recupera en cada corriente. También hay que hacer un balance económico de todos los costes del proceso considerando el precio del mineral de partida y final así como los costes de cada parte del procesado.

REFERENCIAS

- Magwai, M. K., & Bosman, J. (2008): The effect of cyclone geometry and operating conditions on spigot capacity of dense medium cyclones. *Int. J. Miner. Process.*, **86**, 94-103. DOI: 10.1016/J.MINPRO.2007.11.005.
- Napier-Munn, T. (2018): The dense medium cyclone - past, present and future. *Miner. Eng.*, **116**, 107-113. DOI: 10.1016/J.MINENG.2017.10.002.
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016): Dense medium separation (DMS), wills' mineral processing technology (eighth edition). Butterworth-Heinemann. Boston, 245-264.

Comportamiento de áridos reciclados finos de hormigón en ensayos de remediación de drenaje ácido de minas

Cinta Barba-Brioso (*), Jesús Jiménez, Joaquín Delgado, Domingo Martín, Antonio Romero-Baena, Isabel González

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

* corresponding author: cbarba@us.es

Palabras Clave: Oxihidróxidos de hierro, Drenaje ácido, Lixiviación, Retención de metales. **Key Words:** Iron oxyhydroxide, Acid mine drainage, Lixiviation, Metal retention.

INTRODUCCIÓN

Los perjuicios ambientales derivados de las actividades mineras se extienden mucho más allá de los propios espacios mineros y de los acopios de residuos diseminados en su entorno. Este es un caso extendido en la provincia de Huelva. La ausencia de control ambiental en España hasta su incorporación a la Unión Europea, la antigüedad e intensidad de las labores mineras en la comarca de Riotinto generaron una dispersión de grandes volúmenes de materiales desde las minas hasta su punto de exportación en zonas portuarias. La exposición de estos residuos a las condiciones superficiales genera drenaje ácido de minas (AMD, acid mine drainage), lixiviados de gran acidez con alta concentración de Fe, Al, S y elementos potencialmente tóxicos en solución (As, Cd, Cu, Zn, etc.).

Con el fin de rehabilitar áreas afectadas por actividades mineras, recientemente se investigan formas de bajo coste y efectivas a largo plazo para mitigar los efectos del AMD sobre los ecosistemas. Algunos sistemas se basan en la construcción de tanques con reactivos o estanques de decantación que alcalinicen el agua, precipitando los elementos metálicos y acompañantes (Delgado et al., 2019). Otros consisten en el diseño de *tecnosoles*, basados en la mezcla de residuos de distinta procedencia con las capas superficiales del suelo, generando suelos artificiales que fomenten la regeneración de sus funciones ambientales de forma pasiva (Jordán et al., 2017).

Con esta finalidad se han ensayado dos residuos de construcción y demolición (RCD) compuestos por hormigón fino cedidos por dos empresas gestoras de residuos, Ecoinertes y Áridos El Soto, estudiando su comportamiento en la mejora de condiciones fisicoquímicas del AMD y en la retención de los elementos presentes en él.

METODOLOGÍA

El ensayo de lixiviación se realizó sobre 150 g de muestra de áridos de hormigón reciclado (SF y EF) dispuestas con espesor de 5 cm en recipientes de polipropileno con filtros de 0,2 μm en la base. Previamente se estudió su granulometría mediante torre de tamices para árido fino. Se realizaron 8 adiciones de 150 mL de AMD en el plazo de un mes y se recogió su lixiviado, en el que se determinó el pH mediante un equipo portátil Crison 507.

La caracterización analítica se llevó a cabo en los Servicios del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Esta incluyó: 1) estudio mineralógico por difracción de rayos-X (DRX) en difractómetro Bruker D-8 Advance con radiación monocromática Cu K α , en condiciones de medida 40 kV y 30 mA. 2) Composición química de sólidos por fluorescencia de rayos-X en espectrómetro Malvern-Panalytical, modelo Zetium. 3) Composición química de soluciones por ICP óptico de plasma Double view Spectroblue. 4) Estudio de las muestras resultantes mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Dual Beam Zeiss Auriga.

RESULTADOS

Los residuos de hormigón reciclado (SF y EF) tienen una distribución textural muy diferente, presentando EF 70% de partículas mayores a 2 mm, mientras SF solo 28%. La composición mineralógica esencial de ambas muestras es

cualitativamente equivalente, levemente variable en proporciones, consistente en dolomita, cuarzo, calcita, filosilicatos, yeso y feldespatos.

Las aguas ácidas, recogidas en Tharsis, presentan un pH de 2,4, Eh de 653 mV y conductividad eléctrica de 11,62 mS cm⁻¹, y contienen 2,7 g L⁻¹ de S, 1,1 g L⁻¹ de Fe, 459 mg L⁻¹ de Al, 376 mg L⁻¹ de Mg, 258 mg L⁻¹ de Ca, 98,6 mg L⁻¹ de Zn y 66,5 mg L⁻¹ de Cu.

La mineralogía obtenida por DRX posterior a la lixiviación del AMD (muestras EFU y SFU) presenta poca variación cualitativa respecto a la muestra inicial, si bien la observación mediante microscopía (Fig. 1) permite comprobar la precipitación de oxihidróxidos de hierro de baja cristalinidad, la formación de sulfato cálcico, y la persistencia de los carbonatos.

Los elementos traza son efectivamente retirados de la solución, como demuestran los análisis químicos (Tabla 1), aunque las observaciones preliminares de las muestras sólidas no han permitido encontrar asociaciones claras de los mismos con las fases neoformadas, por lo que se continuarán estudios de detalle para precisar los mecanismos de retención de metales involucrados en el proceso.

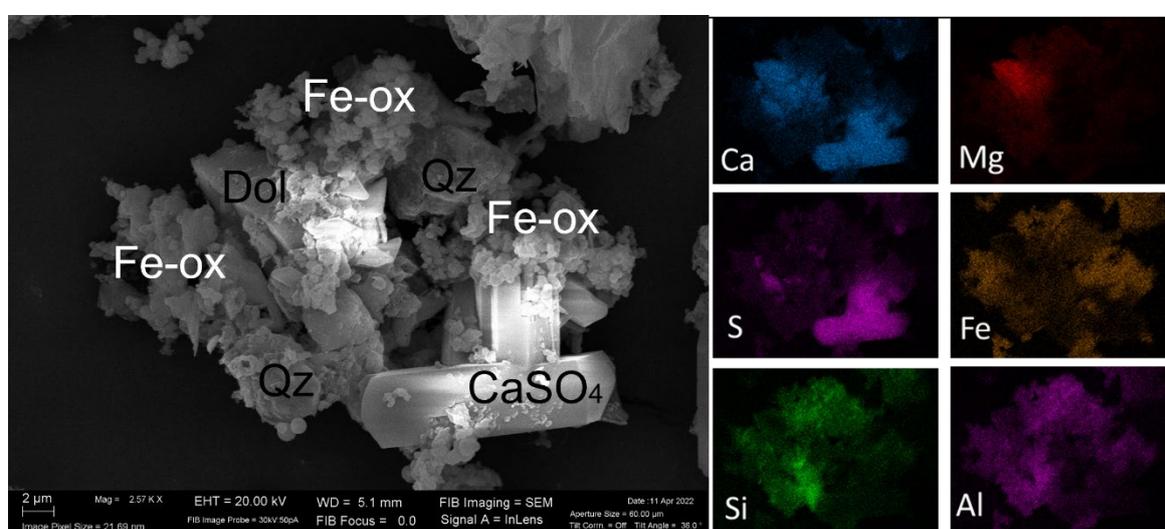


Fig 1. Imagen SEM de electrones secundarios y mapping composicionales de un detalle de la muestra SFU (Fe-ox oxihidróxidos de hierro).

Muestra	Día de ensayo	pH	Eh mV	CE mScm ⁻¹	Al mg/L	Ca mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	S mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L
AMD	0	2,4	653	11,62	459	258	1059	376	2670,0	98,6	66,5
AMD-SF-8	33	7,6	283	5,65	0,018	733	0,013	482	1260,0	7,92	0,107
AMD-EF-8	33	7,6	279	5,90	0,028	701	0,011	534	1280,0	12,0	0.229

Tabla 1. Composición de AMD y de las soluciones tras 33 días de ensayo de lixiviación de AMD a través de los áridos reciclados de bormigón.

REFERENCIAS

- 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
- Jordán M.M., García-Sánchez E., Almendro-Candel M.B., Pardo F., Vicente A.B., Sanfeliu T., Bech J. (2017): Technosols designed for rehabilitation of mining activities using mine spoils and biosolids. Ion mobility and correlations using percolation columns. *Catena*, **148**, 74–80. DOI: 10.1016/j.catena.2016.02.027

Modelización computacional de la reacción de protólisis de la superficie de filosilicatos

María José Bentabol (1*), Carlos Pérez del Valle (2), Alexander E.S. Van Driessche (3), Alfonso Hernández-Laguna (3), F. Javier Huertas (3)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

(2) University of Grenoble Alpes, DCM, F-38058 Grenoble (France)

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

* corresponding author: bentabol@uma.es

Palabras Clave: Filosilicatos, Estudio DFT, Protólisis. **Key Words:** Phyllosilicates, DFT study, Protolysis.

INTRODUCCIÓN

Los filosilicatos son los minerales más abundantes de la corteza terrestre. Estos minerales interactúan con los fluidos intersticiales experimentando reacciones de adsorción, disolución y re-precipitación. El principal escenario de estos procesos de interacción es la interfase mineral/solución, donde se produce una modificación de la estructura y/o composición tanto del sólido como de la solución por efecto de la interacción de ambas fases. Las características de esta región y sus propiedades físico-químicas condicionarán la evolución de los minerales y los flujos de materia entre las fases sólida y líquida, afectando a los ciclos de los elementos químicos en la corteza.

La mineralogía computacional se basa en la hipótesis de que todo fenómeno macroscópico es el resultado de una combinación de interacciones a nivel atómico, de cuyo estudio mediante modelos mecánicos se pueden extraer explicaciones de los procesos químicos y conclusiones a nivel macroscópico. Para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, como es el caso de las celdas elementales de los minerales de las arcillas, se hace necesaria la introducción de funcionales de correlación-intercambio, ya que no es posible realizarlos mediante el método de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2). Bajo la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Parr & Yang, 1989), los resultados previsibles explicarán mejor las posibles interacciones en la interfase mineral/solución, permitiendo proponer modelos mecánicos de las reacciones mencionadas, pudiendo hacer extrapolaciones más generales.

Este estudio forma parte de una investigación más extensa cuyo objetivo es ampliar nuestro conocimiento sobre los mecanismos y perfiles de reacción de hidrólisis sobre la superficie de modelos moleculares tipo clúster de los filosilicatos usando los cálculos de DFT.

METODOLOGÍA

En concreto, aquí se presentan los resultados derivados de los cálculos del mecanismo de hidrólisis sobre la superficie (010) de dos estructuras diferentes, una celda unidad similar a la de la pirofilita y otra a la de la palygorskita. Estos modelos se basaron en un clúster formado en los dos casos por dos cavidades tetraédricas con un anillo de unidades SiO₄ unidas a una capa octaédrica. La diferencia fundamental entre las dos disposiciones es la orientación de las unidades tetraédricas y la continuidad de la capa octaédrica. Los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 16 (Frisch et al., 2016). Los puntos críticos de energía potencial superficial de la reacción de hidrólisis de los modelos se calcularon utilizando el funcional B3LYP ya que proporciona un excelente compromiso entre la precisión y la eficiencia computacional de los espectros vibratorios para moléculas de tamaño grande o mediano (Stephens & Devlin, 1994), aplicando la base lanl2dz, con la que conseguimos acelerar los cálculos, ya que los electrones internos se reemplazan por pseudopotenciales, es decir, por un potencial efectivo que es agregado al potencial nuclear.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos muestran que, finalmente, la reacción de hidrólisis no se produce. En su lugar se observa una reacción de protólisis sobre la superficie (010) de los modelos. En los cálculos realizados, tomando la estructura

correspondiente a la pirofilita, el catión H_3O^+ ataca a uno de los enlaces del grupo Al-O-Al, obteniéndose dos estructuras protonadas estables. Posteriormente, se realizó un segundo ataque en otro de los enlaces puente que produce la ruptura total del modelo de la pirofilita. En estos cálculos, realizados haciendo reaccionar el H_3O^+ en el entorno de la superficie (010), no se encontró ningún estado de transición (TS) que llevara a estas estructuras estables protonadas obtenidas. Para la modelización del clúster de la palygorskita, se procedió de la misma manera y se consiguieron resultados similares, pero en este caso sí se llegó a observar un TS.

Por tanto, estos cálculos apoyan la hipótesis de que la superficie (010) parece ser más reactiva que la superficie (001) de los filosilicatos 2:1 que se deriva de trabajos realizados previamente por este grupo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado como parte del Proyecto PID2020-114355GB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por “FEDER una manera de hacer Europa”.

REFERENCIAS

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J. (2016): Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Parr, R.G. & Yang, W. (1989): Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press. New York, 333 p.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. (1994): Ab initio Calculation of Vibrational and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623-11627.

Modelo petrogenético de las mineralizaciones de Sn-W asociadas al domo de Martinamor (Salamanca): planteamiento del problema

Daniel Bermejo (1), Lorena Ortega (1*), Pedro Castiñeiras (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: lortega@ucm.es

Palabras Clave: Sn-W, Cizalla extensional, Domo. **Key Words:** Sn-W, Extensional detachment, Dome.

INTRODUCCIÓN

La zona Centro Ibérica del Macizo Ibérico contiene numerosas mineralizaciones de Sn-W relacionadas con granitos tipo S que se generaron por anatexia cortical hacia el final de la evolución orogénica varisca. La mayoría de los depósitos consisten en vetas de cuarzo intragraníticas en los bordes de la intrusión (ej. Logrosán, Cáceres) y/o vetas de cuarzo peribatolíticas, encajadas en metasedimentos de edad Neoproterozoico (Alcudiense)-Cámbrico inferior (ej. Panasqueira, Portugal) y son similares a otros yacimientos de Sn-W del cinturón varisco europeo.

El distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca) forma parte de esta provincia metalogénica. Sin embargo, se localiza en un contexto estructural diferente, caracterizado por una zona de cizalla subhorizontal y un domo. Estas estructuras son una manifestación más del colapso extensional del orógeno Varisco, que genera las condiciones favorables para la formación generalizada de depósitos de Sn-W. Por tanto, este distrito constituye un área excepcional para definir un modelo petrogenético y metalogénico complementario al de los ejemplos clásicos.

El objetivo de este trabajo es presentar las características generales del domo de Martinamor y de sus mineralizaciones asociadas, así como introducir el proyecto de Tesis Doctoral de DB.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El distrito minero 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 (Fig. 1) y en él afloran metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico (CEG), de edad Neoproterozoico – Cámbrico inferior, intruidos por: 1) el ortogneis pre-orogénico de San Pelayo; 2) los granitoides de dos micas sin-orogénicos del Complejo Laminar Granítico de Martinamor, que son subconcordantes con la foliación del encajante y presentan una fábrica planolinar y horizontal; y 3) el granito tardi-varisco de dos micas de Santa Genoveva, que corta a los materiales anteriores (Martínez-Catalán et al., 2019; Monteserín et al., 2000).

La exhumación del domo está relacionada con la delaminación ocasionada por una zona de cizalla extensional, con desplazamiento de techo hacia el ESE (Martínez-Catalán et al., 2019). Ambas estructuras se forman durante la última fase extensional varisca (E₂), desarrollada tras tres eventos compresivos (C1 a C3) y uno extensional (E1) previos. De acuerdo con Martínez-Catalán et al. (2019), durante las fases compresivas se produjo un engrosamiento cortical con metamorfismo progrado de tipo barroviense que alcanzó condiciones PT de 5,5 kbar y más de 650 °C. El evento extensional E₂ produjo una descompresión isotérmica, con transformaciones metamórficas superpuestas a las anteriores, y un acercamiento acusado de las isogradas previas como consecuencia del adelgazamiento cortical provocado por la cizalla extensional (Fig. 1). El domo tiene una cierta inmersión hacia el oeste, por lo que las zonas más profundas afloran en la zona oriental.

En este contexto, las mineralizaciones de Sn-W se desarrollan en los distintos niveles estructurales del domo con estilos claramente diferenciados. En el sector oriental se encuentran filones de Sn-W con cuarzo, wolframita, scheelita, casiterita y sulfuros polimetálicos y salbandas moscovíticas, encajados en los ortogneises de San Pelayo,

en esquistos de la Formación Monterrubio (CEG), en ambos casos cortando a cuerpos pegmatíticos subhorizontales, en el granito sincinemático de Martinamor y en el granito postcinemático de Santa Genoveva. Por el contrario, en el sector occidental predominan las mineralizaciones estratiformes de tipo skarnoide muy ricas en scheelita, desarrolladas en niveles calcosilicatados de la Formación Monterrubio, donde alternan con cuarcitas y pizarras. En esta zona, la alternancia de niveles litológicos de distinta competencia permite observar evidencias de estiramiento subhorizontal, con boudines en los niveles más cuarcíticos, y una esquistosidad subhorizontal extensional (SE_2) en niveles más pelíticos, en cuyos planos se puede observar localmente una intensa turmalinización. También se encuentran vetas subverticales de cuarzo con casiterita y scheelita cortando los niveles calcosilicatados y en los cuellos de botella de los boudines, pero ausentes en los niveles más pizarrosos.

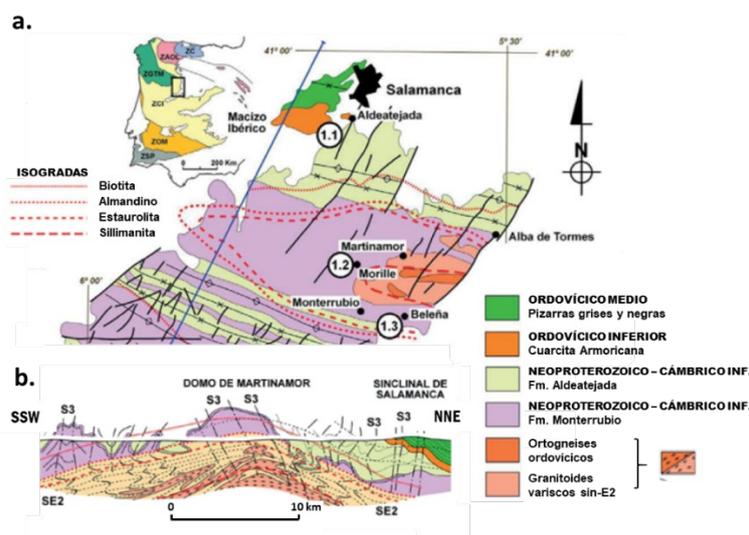


Fig 1. Domo de Martinamor (Salamanca). a. Mapa. b. Corte, marcado en a. Modificado de Martínez-Catalán et al. (2019).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el domo de Martinamor se han citado hasta 101 indicios de Sn-W, de los cuales solo se tiene información aislada. La demanda de materias críticas (como Sn, W, Nb, Ta), requiere transformar este tipo de datos minerales dispersos en un modelo metalogénico regional mediante una integración de información geológica multidisciplinar.

El proyecto de Tesis Doctoral de DB tiene como objetivo realizar una caracterización avanzada de algunos depósitos de Sn-W representativos del sistema mineral del Domo de Martinamor con el fin de establecer las relaciones entre la formación de las mineralizaciones y la evolución orogénica tardivarisca. Para ello se plantea realizar lo siguiente: 1) Cartografía de detalle de los distintos tipos de estructuras mineralizadas y de sus relaciones con los elementos estructurales del domo; 2) datación de los diferentes cuerpos intrusivos aflorantes (ortogneises, pegmatitas y granitos); 3) análisis de elementos traza en los minerales estratégicos (scheelita, casiterita y wolframita); 4) datación de scheelita y casiterita de los distintos tipos de mineralizaciones; y 5) estudio de inclusiones fluidas en cuarzo, scheelita y casiterita de los distintos tipos de mineralizaciones.

Esta Tesis se inscribe en el proyecto de investigación PID2020-117332GB-C22 que pretende analizar las relaciones 3D del colapso gravitacional tardivarisco, el magmatismo asociado y la generación de depósitos minerales estratégicos (Sn, W, Nb, Ta, Au) en el NO del Macizo Ibérico.

REFERENCIAS

- 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.
- Monteserín, V.; Martín-Serrano, A.; Santisteban, J.I.; Díez Balda, M.A.; Bellido, F. y García Casquero, J.L. (2000): Mapa Geológico de España, Escala 1:50.000, Hoja 503, Las Veguillas. Instituto Geológico y Minero de España.

Procesos de cristalización de carbonatos de sodio y potasio en calcarenita

Sarah Bonilla-Correa (*), Encarnación Ruiz-Agudo, Carlos Rodríguez-Navarro

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: sarahbonillacorrea@gmail.com

Palabras Clave: Cristalización de sales, Carbonato de sodio, Carbonato de potasio. **Key Words:** Salt crystallization, Sodium carbonate, Potassium carbonate.

INTRODUCCIÓN

Uno de los procesos de alteración más agresivos del material pétreo en el patrimonio arquitectónico es la cristalización de sales (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999). El daño que ocasionan es causado por repetidos ciclos de cristalización/disolución de sales solubles en los poros de la piedra (Coussy, 2006). La presión que es ejercida por un cristal de sal cuando crece en un espacio confinado (un poro) puede superar fácilmente la tensión de ruptura de la mayoría de los materiales pétreos produciendo disgregación y desmoronamiento (Winkler, 1997). El origen de estas sales puede ser múltiple, incluyendo el uso de materiales de restauración y conservación incompatibles con los elementos de fábrica tradicional (Doehne & Price, 2010), como es el caso de cemento Portland. Este contiene, además de sulfatos, una gran cantidad de álcalis (Na y K), que al ser lixiviados por soluciones de elevado pH (pH del cemento > 12), dada su alta capacidad de absorción del CO₂ atmosférico, dan lugar a la formación de sales de carbonato de Na y/o K en el interior del sistema poroso de los materiales pétreos, que son extremadamente dañinas para el material. Debido a la indebida utilización del cemento Portland durante varias décadas en la restauración y conservación del patrimonio es relevante entender los mecanismos de cristalización y transformación de fases en los sistemas Na₂CO₃-H₂O y K₂CO₃-H₂O, menos conocidos que los de otras sales como el sulfato de sodio o magnesio, por el potencial de estas sales para originar procesos de deterioro en materiales porosos. Para ello, se han llevado a cabo experimentos de cristalización de estas sales en probetas de calcarenita de Santa Pudia, uno de los materiales pétreos más utilizados en los edificios históricos de Granada, España.

METODOLOGIA

En la preparación de las soluciones para el carbonato sódico (Sigma Aldrich, ReagentPlus) se utilizó una concentración del 12 % (135,65 g/L) siguiendo el estudio de Ruiz-Agudo et al. (2015). Para el carbonato de potasio (Sigma Aldrich, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri™, ACS reagent, ≥ 99 %) se utilizó una concentración del 53 % (824 g/L). Todas las soluciones fueron preparadas con agua Milli-Q®. Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de cristalización de sales: el primer tipo fue realizado siguiendo la norma española UNE-EN 12370:2020 para determinar la resistencia a la cristalización de sales, utilizando probetas de 3x3x3 cm. Cada ciclo consistió en 20 horas de secado en el horno a 105 °C, 2 horas a temperatura ambiente y 2 horas de inmersión en la solución salina. Un segundo tipo de ensayo fue el ensayo de ascenso capilar (no normalizado), que se realizó en una cámara climática (Binder KMF 115) a una temperatura de 25 °C y humedad relativa de 35 % (constantes), en probetas de 3x3x30 cm. Las eflorescencias y su distribución en el seno del material pétreo fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía FTIR y Raman, termogravimetría (TG-DSC), y microtomografía computerizada de rayos-X (μCT) y medidas de propagación de pulsos ultrasónicos en toda la probeta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el ensayo de ascenso capilar se observó en primera instancia la formación de eflorescencias de carbonato sódico adheridas a la superficie de la probeta, generando una costra alrededor del sustrato que con el tiempo se desprendía; en cambio, en el carbonato potásico las eflorescencias formadas fueron de tipo botroidal, pero en pocos días se desprendían. En ninguno de los dos casos se observó alteración del material pétreo en estas condiciones ambientales. Con las imágenes de μCT (Fig. 1) se pudo observar cómo los cristales de K₂CO₃ se distribuyen formando un cono con el vértice aproximadamente en el centro de la probeta. En el caso del Na₂CO₃ los cristales se distribuyen en las paredes de la probeta formando una capa de espesor entre 0,5-1,5 cm justo debajo de la superficie del material. Las

medidas de propagación de pulsos ultrasónicos, realizadas a distintas alturas de la probeta, revelaron un aumento de la velocidad de propagación en las zonas con sales debido al relleno de poros por los carbonatos. En los dos casos se detectó un relleno parcial de la porosidad por los carbonatos.



Fig 1. Imágenes de tomografía de rayos X tomadas tras el ensayo de capilaridad de probetas de calcarenita de Santa Pudía 3x3x30 cm, por la altura de la muestra la tomografía se hizo en dos secciones. a) Probeta con carbonato potásico b) Probeta con carbonato de sodio.

En el ensayo normalizado se realizaron un total de 30 ciclos. En el caso del ensayo con Na_2CO_3 se observó un aumento de peso en las muestras hasta un máximo del 7 %, a partir del cual se empezaron a ver daños en las probetas. En el ciclo 24, una de estas probetas se rompió totalmente y en el ciclo 26 otra presentó fracturas. En cambio, en el caso del K_2CO_3 , el aumento del peso total fue de un 25-27 %, que se estabilizó a partir de ciclo 18, y a partir del ciclo 19 aparecieron pequeñas eflorescencias botroidales que desaparecieron al día siguiente. Excepto por un cambio de color blanco en la superficie de la muestra, no se vio ningún daño a simple vista con esta sal.

Los resultados de estos ensayos muestran que Na_2CO_3 y K_2CO_3 se distribuyen de forma diferente por el interior del sistema poroso de la piedra, lo que podría estar relacionado con las diferentes propiedades de las soluciones salinas (Ruiz-Agudo et al., 2007). Asimismo, mientras que el K_2CO_3 no ocasiona ningún daño evidente en los bloques de calcarenita, el Na_2CO_3 es capaz de fracturar el material pétreo. Esto podría estar relacionado con el hecho de que, en el caso del sistema $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, sólo existe una fase, no hidratada, mientras que en el caso del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ existen varias posibles fases, algunas de ellas hidratadas. Se ha propuesto que las transiciones de fases dentro del sistema son las responsables del daño que las sales solubles pueden provocar (Schiro et al., 2012). Nuestros resultados parecen apoyar esta hipótesis, aunque futuros experimentos de cristalización in-situ que permitan determinar la presión de cristalización y la evolución de fases proporcionarán más evidencias.

REFERENCIAS

- Coussy, O. (2006): Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *J. Mech. Phys. Solids*, **54**, 1517-1547.
- Doehne E, & Price C.A. (2010): Stone conservation: an overview of current research. The Getty Conservation Institute, Los Angeles. 176 p.
- Rodríguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Proc. Land.*, **24**, 191.
- Ruiz-Agudo, E., Ibañez-Velasco, A., Rodríguez-Navarro, C. (2015): Estimación del Daño a Calizas Porosas Debido a la Cristalización de Carbonato Sódico. *Macla*, **20**, 71-72.
- Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., Rodríguez Navarro, C. (2007): The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Env. Geol.*, **52**, 269-281.
- Schiro, M., Ruiz-Agudo, E., Rodríguez-Navarro, C. (2012): Damage mechanisms of porous materials due to in-pore salt crystallization. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 265503.
- Winkler, E. (1997): Stone in architecture: properties, durability. Springer Science & Business Media. 315 p.

Arsenic distribution and mobility in mine wastes at different weathering stages

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

(1) Higher Polytechnic School of Zamora. University of Salamanca, Av. de Requejo 33, 49029 Zamora (Spain)

(2) Department of Geology. University of Salamanca, Plaza de los Caídos s/n, 37008 Salamanca (Spain)

(3) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

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

Palabras Clave: As, Arsenopirita, Escorodita, Riesgo ambiental. **Key Words:** As, Arsenopyrite, Scorodite, Environmental risk.

INTRODUCTION

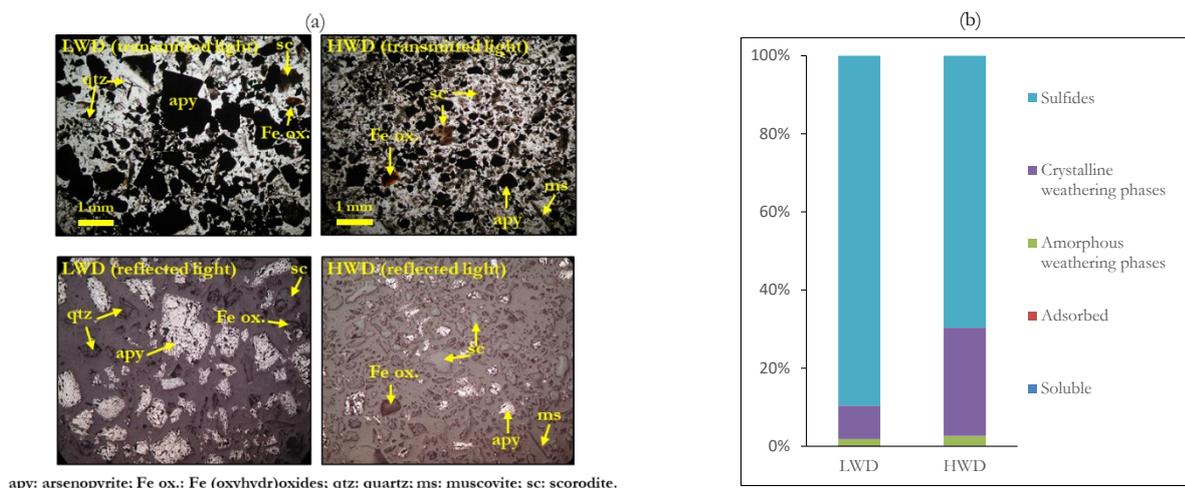
Arsenopyrite (FeAsS), the most common of the As minerals, appears associated with diverse ore minerals containing valuable elements (e.g., Au, Ag, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, Sb, Sn, and W) (Alloway, 1995). The exploitation of such deposits has generated important amounts of arsenopyrite-bearing mine wastes. Usually, these wastes have been poorly managed, being dumped and exposed to the atmosphere. Under such conditions the oxidative dissolution of arsenopyrite takes place, with the risk of As release to the surrounding area and the consequent negative impacts on affected ecosystems. The main objective of this study was to assess the As distribution and mobility in mine wastes resulting from the exploitation of arsenopyrite-bearing ores and to establish the current and eventual risks of further As spreading to the neighboring environment.

MATERIALS AND METHODS

The Barruecopardo mine in Salamanca (Spain), the most important tungsten mine in Spain, were considered in this study. The mineral association of the exploited deposit is mainly composed of scheelite (CaWO₄), wolframite ((Fe,Mn)WO₄), arsenopyrite, and pyrite (FeS₂). Mine wastes were collected from dumps of the former exploitation of this deposit. Two types of samples were subject of study: mine wastes with low weathering degree (LWD) and with high weathering degree (HWD). The mineralogical composition of mine wastes was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer and by polarized light microscopy studying polished thin sections of mine waste samples embedded in resin in transmitted and reflected light by means of a Nikon Eclipse E400 POL optical microscope. The pH of mine wastes was measured by the water-saturated paste method. Their NNP was estimated as the difference between their neutralization potential (NP) and their acid potential (AP). The NP was assessed according to the method of Sobek et al. (1978) and the AP was calculated considering the sulfur content of mine wastes. The leachable As content of mine wastes was evaluated according to the European leaching test EN 12457-4 (2002) and their toxicity was established following the TCLP procedure. The chemical fractionation of As was determined according to the sequential extraction procedure developed by Drahotá et al. (2014), established specifically to determine the As distribution between different As minerals/phases. It comprises five stages, which target the following As fractions: (1) readily soluble As; (2) adsorbed As; (3) As associated with amorphous/poorly-crystalline Fe arsenates (AFA), oxides, and hydroxy sulfates; (4) As associated with well-crystalline Fe arsenates (scorodite), oxides, and hydroxy sulfates; and (5) As present as sulfides.

RESULTS AND DISCUSSION

According to the XRD analyses, the mineralogical composition of LWD samples mainly included quartz and arsenopyrite, also some feldspars (albite and microcline) and muscovite were present together with small amounts of scorodite. In HWD samples the occurring minerals were muscovite (very abundant), scorodite, arsenopyrite, feldspars, and quartz. Polarized light microscopy analyses confirmed the presence of the minerals detected by XRD and the occurrence of accessory phases (Fig. 1a); these phases were orange-red in color and could correspond to Fe-oxyhydroxides. In LWD mine wastes, arsenopyrite occurred as unaltered anhedral and subhedral crystals or slightly altered to scorodite along borders and cracks. Also, some scorodite crystals were observed. In HWD mine wastes scorodite crystals were abundant containing sometimes relicts of arsenopyrite.



apy: arsenopyrite; Fe ox.: Fe (oxyhydr)oxides; qtz: quartz; ms: muscovite; sc: scorodite.

Fig 1. (a) Microscopy images of LWD and HWD mine wastes. (b) As distribution in mine wastes between different As minerals/phases.

Both LWD and HWD mine wastes exhibited an acidic character ($\text{pH} = 3.5$) and presented important negative NNP values (-1969 and -815 kg CaCO_3/t , respectively), characteristic of acid-producing materials (< -30 kg CaCO_3/t). The leachable As content of LWD and HWD mine wastes showed values of 608 and 161 mg/kg, respectively, greatly surpassing the limit value (25 mg/kg) for acceptance at hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC). Likewise, the As concentration released from mine wastes following the TCLP procedure attained values of 13.8 and 10.8 mg/L. These concentrations also exceed the limit set for wastes to be classified as toxic (5 mg/L). Therefore, measures should be undertaken to lessen the As leaching from both LWD and HWD mine wastes and reduce their toxicity. The As distribution in LWD mine wastes showed the following sequence (Fig. 1b): soluble (0.10%) < adsorbed (0.17%) < amorphous weathering phases (1.59%) < crystalline weathering phases (8.54%) < sulfides (89.60%). The same sequence was observed in HWD mine wastes, showing increased As partitioning values in amorphous weathering phases (2.54%) and crystalline weathering phases (27.71%), whereas those in soluble (0.03%), adsorbed (0.08%), and sulfide (69.63%) fractions decreased (Fig. 1b). Such distributions and the mineralogical composition of mine wastes reflect the arsenopyrite transformation mainly to scorodite and to some Fe-oxyhydroxides as weathering progresses. Although the precipitation of weathering phases attenuates the most labile As pools (soluble and adsorbed), representing very low fractions of total As, both LWD and HWD mine wastes entail a great risk of As spreading to surrounding environment.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU), 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.
- Alloway, B.J. (1995): Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- Drahota, P., Filippi, M. (2009): Secondary arsenic minerals in the environment: a review. Environ. Int., **35**, 1243-1255.
- 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.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. (1978): Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. U.S EPA, Cincinnati, Ohio.

Cementation processes of arsenic-bearing mine wastes to mitigate environmental risks

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

(1) Higher Polytechnic School of Zamora. University of Salamanca, Av. de Requejo 33, 49029 Zamora (Spain)

(2) Department of Geology. University of Salamanca, Plaza de los Caídos s/n, 37008 Salamanca (Spain)

(3) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

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

Palabras Clave: As, Arsenopyrita, Escorodita, Cementación. **Key Words:** As, Arsenopyrite, Scorodite, Cementation.

INTRODUCTION

The accumulation of arsenopyrite (FeAsS)-bearing mine wastes in dumps exposed to the atmosphere entails a great risk of As release to the surrounding environment with the consequent pollution of impacted areas. Measures should be adopted to prevent or limit the off-site migration of As from mine wastes and the derived environmental risks. Among techniques proposed to deal with mine wastes, cementation can represent a suitable alternative due to its affordable cost and relatively easy application. The main goal of this study was to evaluate the use of cementation processes to treat arsenopyrite-bearing mine wastes at different weathering degrees.

MATERIALS AND METHODS

Mine waste rocks were collected from dumps of the former exploitation of the most important tungsten deposit in Spain, located in Barruecopardo (Salamanca). Two types of samples were subject of study: mine wastes with low weathering degree (LWD) and with high weathering degree (HWD). In the former the most abundant As mineral was arsenopyrite and in the latter the dominant As mineral was scorodite. Both were characterized as toxic and hazardous regarding their As leaching behavior. Ordinary Portland cement (OPC) and mixtures of OPC and calcium hydroxide (90:10 wt.%) were used as binders. The sampled mine wastes (at particle size < 5 mm) were mixed separately with the binder using binder/mine waste ratios of 15:85 and 30:70 wt.%. Then, ultrapure water was incorporated to the solid mixtures to reach a water content of 10-15%. Pastes were thoroughly mixed to complete homogenization. Afterwards, the different pastes were cast in $\varnothing 30$ mm \times 60 mm polypropylene cylinders, sealed, and cured at room temperature for 28 days. After this period, the cured samples were removed from the molds and characterized. The mechanical behavior of cemented mine wastes was evaluated by the Unconfined Compressive Strength (UCS) test using a compressive strength testing apparatus. Their leachable As content was evaluated according to the European leaching test EN 12457-4 (2002) and their toxicity was established following the TCLP procedure. The mineralogical characterization of cemented mine wastes was performed by polarized light microscopy studying polished thin sections in transmitted and reflected light by means of a Nikon Eclipse E400 POL optical microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

Cemented mine wastes presented compressive strength values within the range of 0.37-22.8 MPa (Fig. 1a). The highest values were shown by cemented materials obtained at a binder/mine waste ratio of 30:70 wt. % using only OPC as binder. In any case, all cemented mine wastes developed compressive strengths higher than that regarded suitable to maintain their physical integrity under the common overburden pressures in landfills (0.35 MPa; Choi et al., 2009). The leachable As content of cemented LWD and HWD mine wastes showed values of 1.85-11.1 mg/kg and 0.61-4.80 mg/kg, respectively. All these leachable As contents were below the limit value (25 mg/kg) for acceptance at hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC). Furthermore, the leachable As content showed by cemented materials obtained at a binder/mine waste ratio of 30:70 wt. % using both OPC and calcium hydroxide in the binder mixture were below the limit value (2 mg/kg) for acceptance at non-hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC). Additionally, the As concentration released from cemented LWD and HWD mine wastes following the TCLP procedure exhibited values of 0.66-2.28 mg/L and 0.44-3.91 mg/L, respectively. These concentrations were below the limit set for wastes to be classified as toxic (5 mg/L).

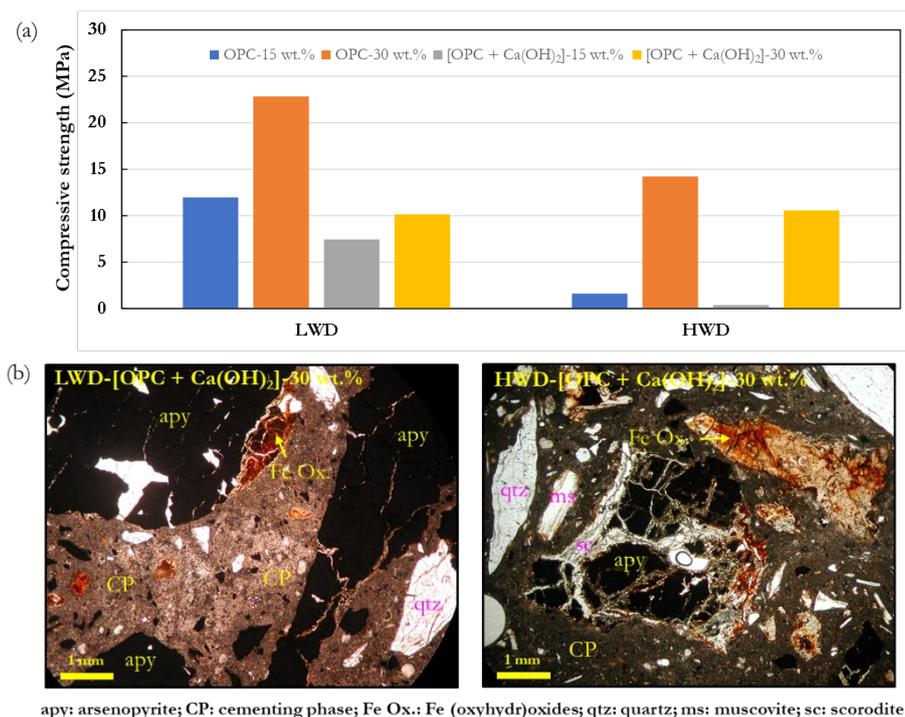


Fig 1. (a) Compressive strength development of cemented mine wastes. (b) Microscopy images of cemented mine wastes.

Polarized light microscopy analyses (Fig. 1b) revealed the formation of red phases, likely corresponding to Fe-oxyhydroxides. They were present surrounded by the cementing phase, bordering arsenopyrite crystals and filling their cracks, adhered to quartz and muscovite, on scorodite borders and cracks, and forming thin coating on scorodite.

CONCLUSIONS

The cementation processes based on OPC and calcium hydroxide (90:10 wt.%) have proven their feasibility to treat arsenopyrite-bearing mine wastes at different weathering degrees. A binder/mine waste ratio of 30:70 wt.% was found suitable to reduce their leachable As contents at levels below the limit for acceptance at non-hazardous waste landfills and to reverse their toxic character. Also, at such conditions the compressive strengths developed by cemented materials were appropriate for disposal.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU), 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

- Choi, W.-H., Lee, S.-R., Park, J.Y. (2009): Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Manage.*, **29**, 1766-1771.
- 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.

Preliminary study on encapsulation processes of antimony mine wastes

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

(1) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

(2) Department of Geology. University of Salamanca, Plaza de los Caídos s/n, 37008 Salamanca (Spain)

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

Palabras Clave: Antimonio, Residuos mineros, Encapsulación, Lixiviación. **Key Words:** Antimony, Mine Wastes, Encapsulation, Leaching.

INTRODUCTION

Antimony (Sb) is a potentially toxic element found in water, soils, and sediments from our immediate environment (Herath et al., 2017). Antimony can reach the environment from different sources. Some sources are associated with natural processes, such as erosion and weathering of antimony-containing rocks and volcanic activity. Other sources are associated with anthropogenic activities (Li et al., 2018). Antimony and its compounds have diverse industrial applications; thus, is increasingly being demanded. Antimony mainly occurs naturally as stibnite (Sb_2S_3) and valentinite ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$) (Filella et al., 2002). Antimony also forms part of many copper, silver, and lead ores. The weathering of mine wastes produced by the exploitation of antimony-bearing ores is the main cause of the presence of antimony in the environment (Herath et al., 2017).

Many studies in areas affected by antimony mining confirm that the surrounding water and soils show a significant increase in antimony concentration (Herath et al., 2017). Antimony can exist in different oxidation states: -III, 0, III, and V, but the two main ones are III and V (Herath et al., 2017). Sb(III) compounds are more toxic than Sb(V) compounds. In contrast, the mobility and solubility of Sb(V) are higher than that of Sb(III) (Li et al., 2018). Factors such as temperature, pH, and Eh of the environment determine the solubility of antimony species. Antimony is not an essential element in living organisms and is considered toxic for the majority of them above certain threshold concentrations (Herath et al., 2017). Particularly in humans, it can cause various respiratory, cardiac, and gastrointestinal diseases and is believed to be carcinogenic (Li et al., 2018). The exploitation of antimony deposits has caused a serious environmental issue. It is necessary to develop methods to avoid or minimize the release of antimony generated from these mine wastes and its negative impact on the surrounding ecosystems. The main aim of this study was to test the feasibility of generating coatings on mine wastes able to diminish environmental Sb release.

MATERIALS AND METHODS

This study targeted samples of mine waste rocks collected from the San Antonio mine in Badajoz (Spain), the most important Sb mine in Spain exploited until 1986 (Liso et al., 1991). The particle size fraction of 1.5-5 mm was used to perform their characterization and the encapsulation tests.

The mineralogical composition of mine waste rocks was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer. Their leachable Sb content was evaluated according to the European leaching test EN 12457-4 (2002) followed by analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICPAES) using a Varian 720-ES spectrometer. The encapsulation process of these mine wastes was performed using FeSO_4 in acid medium (HNO_3 0.1 M) as a precursor for coating and H_2O_2 (10%) as oxidizing agent. A solid/liquid (kg/L) ratio of 1/7 and different Fe/Sb_{leachable} molar ratios (0.1, 1, and 10) were employed. The treated mine wastes were left in agitation for 30 minutes. After 24 h of equilibration at room temperature, they were filtered by vacuum and put in reactors with ultrapure water adjusted to pH 2.5 using a solid/liquid (kg/L) ratio of 1/10. The reactors were subjected to thermal treatment processes during 24 h in an oven at different temperatures (50 °C, 100 °C, and 150 °C). Afterwards, the treated mine wastes were filtered by vacuum, washed with acidified ultrapure water, and dried in an oven for 72 h at 30 °C. Then, the leachable Sb content of treated mine wastes was determined according to the European standard EN 12457-4 (2002) and their mineralogical composition by XRD.

RESULTS AND DISCUSSION

As determined by XRD, mine waste rocks consist of: silicates (quartz, muscovite, and chlorite) and carbonates (calcite and dolomite). After the encapsulation processes a very thin coating of orange-red colors appeared on their surface; the coating thickness increased with the increasing $\text{Fe}/\text{Sb}_{\text{leachable}}$ molar ratio (Fig. 1a). The XRD analysis of coated mine wastes revealed the occurrence of silicate, carbonate, and calcium sulphate minerals. No iron (oxyhydr)oxides or antimony minerals were detected, pointing out their amorphous character or their minor/trace level.

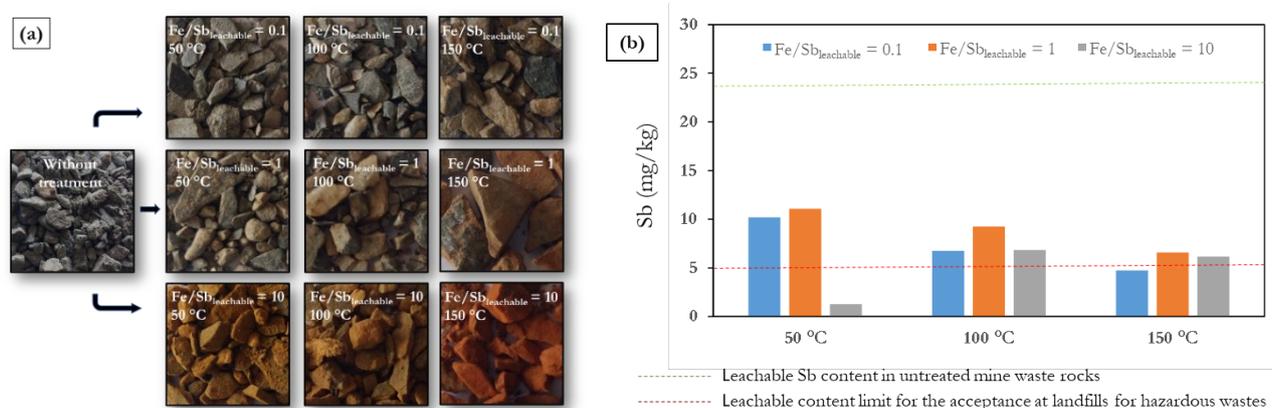


Fig 1. (a) Hand samples of untreated and treated mine waste rocks. (b) Leachable Sb contents in untreated and treated mine waste rocks.

The leachable Sb content of untreated mine wastes showed a value of 23.8 mg/kg (Fig. 1b), greatly exceeding the limit value (5 mg/kg) for acceptance at hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC). Hence, it is required a previous treatment to decrease their leachable Sb content below the established limit. All the tested encapsulation processes reduced importantly the leachable Sb content of mine wastes (Fig. 1b). Decreases were comprised in the range of 57-97%, with the highest decrease being attained by the encapsulation process performed at a $\text{Fe}/\text{Sb}_{\text{leachable}}$ molar ratio of 10 and a temperature of 50 °C. Under such conditions the leachable Sb content of mine wastes showed a value of 1.3 mg/kg, which is below the limit established by the European legislation for acceptance at hazardous waste landfills.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia, Innovacion y Universidades (MCIU), 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.
- Filella M., Belzile, N., Chen, Y. (2002): Antimony in the environment: A review focused on natural waters. I. Occurrence. Earth Sci. Rev., **57**, 125-176.
- Herath, I., Vithanage, M., Bundschuh, J. (2017): Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. Environ. Pollut., **223**, 545-559.
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., Tang, L. (2018): Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. Ecotoxicol. Environ. Saf., **156**, 125-134.
- Liso, M.J., Rincón, J.M., Casillas, R. (1991): Presencia de CaSbO_4 en La Codosera (Badajoz). Stvd. Geol. Salmant., **XXVII**, 197-206.

Extracción de tierras raras (REE) e ytrio mediante diferentes corrientes de residuos mineros

Carlos R. Cánovas (*), Fernando Hervás, María Dolores Basallote, Ricardo Millán-Becerro, Francisco Macías

Departamento de Ciencias de la Tierra & Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: carlos.ruiz@dct.uhu.es

Palabras Clave: Lantánidos, Valorización de residuos, Minería sostenible, Economía circular. **Keywords:** Lanthanides, Waste valorization, Sustainable mining, Circular economy.

INTRODUCCIÓN

Aunque las materias primas son esenciales para el desarrollo económico de los países miembros de la Unión Europea, existe escasez de algunas de estas materias primas debido al agotamiento o inexistencia de depósitos minerales. Este es el caso de las tierras raras (REE) e Y que poseen una gran importancia por su utilización en aplicaciones tecnológicas. Por ello, desde la Unión Europea se fomenta en los últimos años la búsqueda de fuentes secundarias de REE e Y. Una de estas fuentes podría ser el fosfoyeso (PG), un subproducto de la producción de fertilizantes fosfatados, que posee un elevado contenido de estos elementos. Por lo tanto, la extracción de REE e Y de este subproducto podría ser una solución ambiental y económica al problema. La extracción de REE e Y del fosfoyeso ha sido explorada mediante métodos hidrometalúrgicos y biometalúrgicos, siendo la extracción con ácidos comerciales la opción más estudiada (Cánovas et al., 2019). Sin embargo, el uso de ácidos comerciales tiene un impacto económico y ambiental en el proceso de extracción, por lo que se necesitan métodos ambientalmente más sostenibles. Este estudio explora la extracción de REE e Y de PG, sustituyendo los ácidos comerciales por la acción sinérgica de drenaje ácido de minas (AMD) y residuos ricos en pirita.

METODOLOGÍA

Se tomaron muestras de fosfoyeso y residuos de pirita en la balsa de fosfoyesos de Huelva y en las minas cercanas de Tharsis (aprox. 54 km). La composición química de las muestras fue determinada mediante ICP-OES e ICP-MS tras digestión con mezcla de ácidos (HNO_3 , HF y HCl). Además, se tomaron 25 L de muestra del AMD rico en REE procedente de Mina Poderosa (aprox. 74 km). Posteriormente se realizaron experimentos de extracción en un agitador-incubador usando diferentes relaciones S:L (1:2.5, 1:5 y 1:10), composición mineral (25 % py-75 % PG, 50 % py-50 % PG y 75 % py-25 % PG), temperatura (20, 40 y 60 °C) y tiempo de contacto (2, 4, 6 y 8 h). Las muestras líquidas fueron filtradas a 0,45 μm y aciduladas con HNO_3 para su posterior análisis por ICP-OES e ICP-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la concentración de algunos elementos en los materiales utilizados para la extracción. El AMD de Mina Poderosa se caracteriza por su acidez (pH 1,98) y elevadas concentraciones de metales disueltos, entre ellos REE e Y (9,6 ppm). El fosfoyeso utilizado se compone aproximadamente de un 96 % de yeso y cantidades menores de fosfatos, aluminosilicatos, y otras fases minoritarias, lo que explica las elevadas concentraciones de S, Al y P. Su contenido en REE e Y es de 282 ppm. Los residuos mineros se componen mayoritariamente por pirita, cuya oxidación sirve como fuente de acidez en las extracciones, y aluminosilicatos, lo que explica las elevadas concentraciones de Fe, S y Al. Los resultados de los experimentos evidenciaron una mayor extracción de REE e Y (REY) a mayor temperatura, con valores comprendidos entre 10-40 % a 20 °C, 11-43 % a 13-45 °C, aunque se observan procesos de reprecipitación de REY a mayor temperatura, especialmente con las menores ratios S:L. De igual modo, a mayor ratio S:L se observó una mayor extracción de REY para cada temperatura estudiada. La Figura 1a ejemplifica, en el caso de la extracción a 60 °C y la ratio 1:10, como afecta la composición mineralógica y el tiempo de contacto en la eficiencia de extracción de REY. Como se observa, un aumento en la proporción de pirita disminuye la capacidad de extracción. Aunque la acidez liberada es mayor con el aumento de pirita, no se observa un aumento en la extracción de REY.

	Al ppm	As ppm	Fe ppm	P ppm	S ppm	REE ppm	Y ppm
AMD	467	3.8	1990	1.0	2696	8.0	1.6
Fosfoyeso	5611	0.45	375	2900	17350	170	112
Residuo Minero	23100	2679.2	250500	78	12000	57	8.8

Tabla 1. Concentración de algunos elementos de interés en los diferentes materiales usados para la extracción de REE e Y (i.e., AMD de Mina Poderosa, residuos piríticos de Tharsis y fosfoyesos de la balsa de Huelva).

De igual modo, se observa un descenso en la extracción de REY con el tiempo, debido a procesos de reprecipitación mineral. En este sentido, para determinar la afinidad de las REY por un determinado mineral se estudió la correlación entre la concentración de REY y otros elementos en las extracciones. Algunos autores consideran que las REY están asociadas a fosfatos, fluoruros, óxidos e incluso incorporadas en la estructura del yeso (Shivaramaiah et al., 2016). Sin embargo, no se observó una buena correlación con ningún elemento en particular, y únicamente en el caso del P (Fig. 1b) y Si siguen una evolución similar en las extracciones, excepto para un grupo de muestras correspondientes a la ratio 1:2,5. Esto sugiere que, aunque parte de las REY pueden estar asociadas a fosfatos incluidos como minerales minoritarios en el fosfoyeso, también deben estar alojados en minerales más resistentes en condiciones ácidas y por tanto un estudio mineralógico de alta resolución es necesario para optimizar el proceso de extracción de REY usando estos materiales. En este sentido, la capacidad de extracción usando residuos mineros como fuente de acidez (<45 %) fue sensiblemente inferior a la obtenida usando ácidos comerciales (50-80 %), lo que podría estar relacionado con la acidez; mientras que el pH en las disoluciones de ácidos comerciales suele ser entre -1 y 1, el obtenido usando estos residuos osciló entre 1,1 y 1,9.

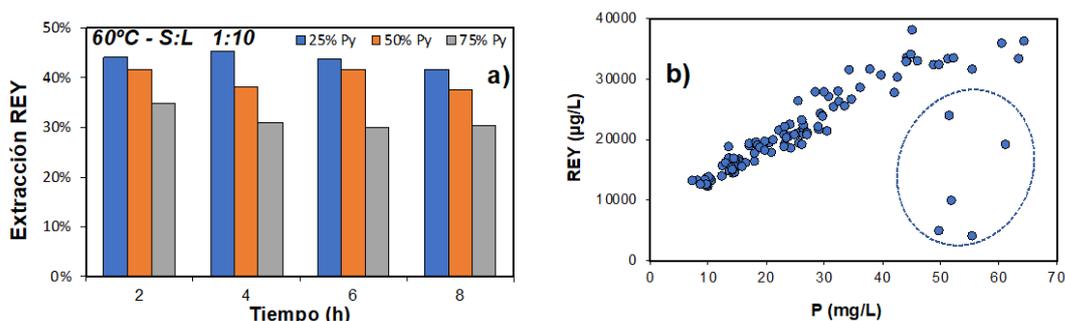


Fig 1. a) Extracción de REE e Y (REY) en función del tiempo a 60 °C y una relación S:L 1:10; b) relación entre la concentración de REY y P en todos los experimentos.

CONCLUSIONES

Este estudio explora la posibilidad de extraer REE e Y del fosfoyeso a partir de la acidez generada por residuos mineros y AMD, usando diferentes ratios S:L, tiempo de contacto, temperatura y proporción de pirita/PG. Los resultados muestran una capacidad de extracción inferior (<45 %) a la obtenida usando ácidos comerciales (50-80 %), sin embargo, el uso de AMD enriquecido en REY (aprox. 9 mg/L) proporciona soluciones enriquecidas en REY, con valores máximos de 38 mg/L que podrían ser separados selectivamente. Los resultados evidencian una mayor extracción usando elevadas ratios S:L, menores tiempos de contacto y mayor proporción de fosfoyeso.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto “Valorización de residuos de la industria fertilizante como fuente de tierras raras e ytrio (RTI2018-101276-J-I00)”.

REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S. (2019): Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: a preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.*, **219**, 225-235.
- Shivaramaiah, R., Lee, W., Navrotsky, A., Yu, D., Kim, P., Wu, H., Hu, Z., Riman, R., Anderko, A. (2016): Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste. *Am. Mineral.*, **101**, 1854-1861.

Microscale geochemical data as a proxy of weathering of mineralized sedimentary rocks

Sergio Carrero (1,2*), Sarah Slotznick (3), Sirine C. Fakra (2), Ben Gilbert (2)

(1) Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), 08026, Barcelona (Spain)

(2) Energy Geosciences Division, Lawrence Berkeley National Lab, 94720, Berkeley (CA, USA)

(3) Department of Earth Sciences, Dartmouth College, 03755, Hanover (NH, USA)

* corresponding author: sergio.carrero@idaea.csic.es

Palabras Clave: Alteración, μ XRF, Interacción Agua-Roca **Key Words:** Weathering, μ XRF, Rock-Water Interaction.

INTRODUCTION

Rock weathering transforms competent bedrock into unconsolidated and altered saprolite, initiating soil formation, and releasing elements into groundwater. Weathering proceeds through rock fracturing and a sequence of chemical reactions between rock minerals and water, solutes and atmospheric and subsurface gases. These reactions play an important role in elemental cycles controlling not only element mobility between bedrock and ground or surface water, but also consuming atmospheric CO₂ (Dessert et al., 2003). The presence of sulfide minerals has a major influence on weathering and watersheds because the oxidative dissolution of sulfide minerals generates acidity that can accelerate mineral dissolution and mobilize metals into freshwater (Nordstrom, 2011). Decadal trends in increasing sulfate concentrations in stream and lake waters at upper mountain basins, simultaneously to a temperature increasing, reflect climate sensitivity of the weathering of sulfidic rock in this area (Manning et al., 2013), which may increase the release of contaminants such as selenium.

Weathering overprints the host rock with records of mineral reactions, especially reactions involving redox-sensitive phases as sulphate. These records are generally characterized at the meter scale in homogeneous lithologies and can be interpreted to generate models for weathering pathways and element export (Brantley & Lebedeva, 2011). In mineralized sedimentary rocks, however, weathering patterns can be challenging to identify from bulk observations due to sharp variations in mineralogy and rock chemistry imposed by rock history. However, weathering fundamentally involves rock-fluid interactions at the surfaces of fractures that are open to groundwater flow. At this scale, the bedrock composition is more uniform and hence millimeter-to-centimeter-scale weathering records may provide clearer depictions of the weathering. Here we apply micron-scale X-ray imaging to reveal the sequence of mineralogical transformations and infer the controls on element mobilization within a weathered fracture surface.

MATERIALS AND METHODS

Core samples were collected from the first 10 meters of sandstone core in a hydrothermally altered sandstone from the Redwell Basin (CO, USA), where weathering could be identified around fractures on the rock by changes in color or texture. The weathering profiles were revealed by cuts perpendicular to the fracture surfaces and were made into thin sections for Microscale X-ray fluorescence (μ XRF) imaging, performed on beamline 10.3.2 at the Advanced Light Source (USA) for tender-X-ray analysis (S, P, Si, Al) and on beamline 2-3 at the Stanford Synchrotron Radiation Light Source (USA) for hard-X-ray analysis (Fe, Mn, Se, Zn). X-ray absorption near-edge structure (μ -XANES) spectroscopy were also performed at the Fe and S k-edge.

RESULTS AND DISCUSSION

The mineral composition of the sandstone was quartz, white mica (e.g., illite and/or muscovite), chlorite, feldspar and a minor proportion of sulfide (e.g., pyrite and sphalerite) and carbonates (e.g., calcite and siderite) minerals. Distribution maps and integrated profiles of major and trace elements and the oxidation states of iron (Fig. 1) reveal a weathering profile with two distinct weathering fronts (~3 and ~7 mm from the fracture surface, blue and green triangle, respectively) that divide the profile into three zones (A, B and C). Zone A is characterized as the shallowest and most affected by weathering reactions where there is a loss of chlorite, sulfide and carbonate minerals. The weathering front between Zone A and B is defined by a sharp calcium profile, where Ca peaks disappear in a

homogeneous background, mirrored by a transition in Fe oxidation state from Fe(II), mostly contained in chlorite, to Fe(III) (Fig. 1). Fe and S XANESs from different locations in the weathered region are consistent with goethite and jarosite. Zone B is a partially weathered area where there is a loss of sulfide minerals. In addition, Fe XANES match reference spectra for chlorite indicating that this mineral is not affected by weathering in this zone. The second weathering front, is defined by the oxidative weathering of sulfide minerals and marks the division between weathered rock (Zone A and B) with pristine rock (Zone C). The sulfide mineral was confirmed to be sphalerite by S K-edge XANES on S- and Zn-rich spots as seen in the μ XRF map. Fe K-edge spectra in Zone C were reasonably best matched by a linear combination of pristine chlorite and siderite. The co-location of Se with Zn and S indicates that, in this sample, Se is dominantly hosted by sphalerite in the unweathered rock.

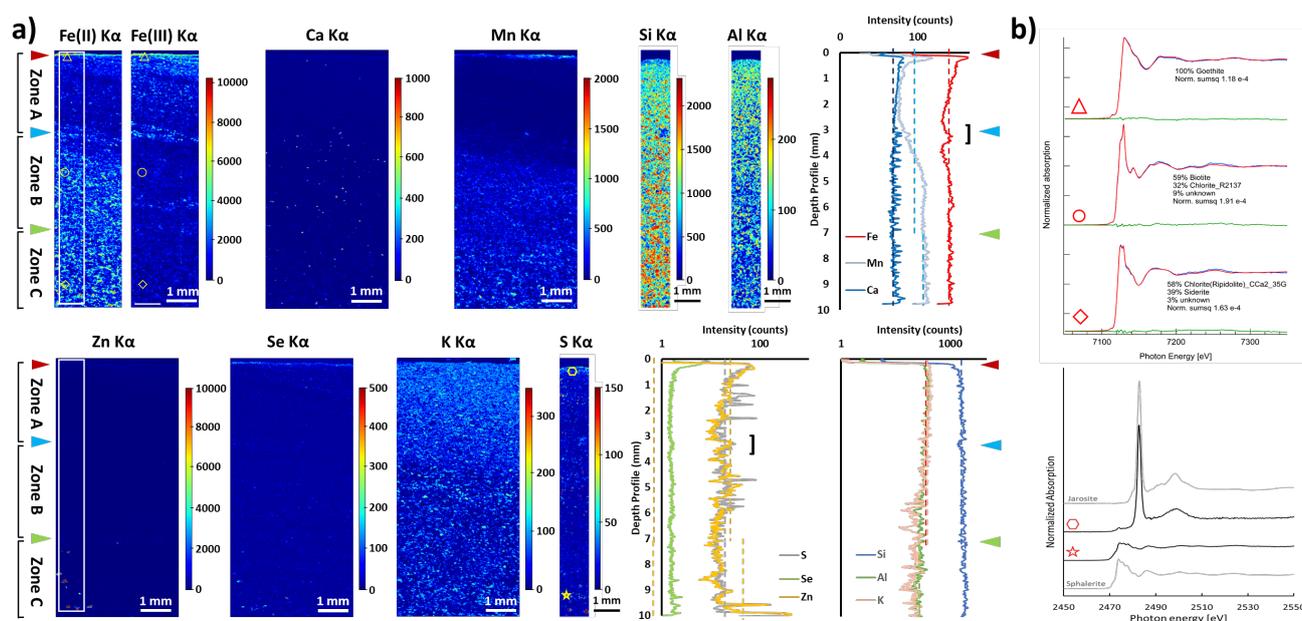


Fig. 1. Chemical maps in weathered sample with its integrated profiles (a) and XANES results for Fe and S k-edge fitted with lineal combination (b).

The microscale analysis of fracture surface weathering allows a geochemical model to be developed describing the principal mineral and elemental transformations and mobility. Iron is mostly release by the weathering of chlorite and sulfite minerals. The pore water is likely to be acid, with pH 2-3, due to the presence of jarosite. The acidity should be released by sulfide mineral oxidation (e.g. pyrite), which is not neutralized due to the low content in carbonates, allowing a high mobility of both Fe(III) and Fe(II) and silicate mineral alteration (e.g. chlorite and feldspar). The increasing iron content towards the fracture and the coating of nanophase goethite along the fracture are consistent with the mixing of circumneutral groundwater exchanging and neutralizing acidic pore water, rich in Fe from the weathering profile. For that reason, the mass valance through the weathering profile indicates that most of the Fe is retained *in situ* by Fe-oxide precipitation, retaining other elements (e.g., Se and Zn). However, Ca, Mn and S display a clear depleting from the weathering zone, indicating releasing into de groundwater. This study concludes that fracture-controlled weathering at this location makes little contribution to the export of acidity and metals, but the expected changes in climatic factors could accelerate the weathering, increasing metal releasing.

REFERENCES

- Brantley, S. L. & Lebedeva, M. (2011): Learning to read the chemistry of regolith to understand the critical zone. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **39**, 387–416. DOI: 10.1146/annurev-earth-040809-152321.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L. M., Allègre, C. J. (2003): Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.*, **202**, 257–273. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2002.10.001.
- Manning, A. H., Verplanck, P. L., Caine, J. S., Todd, A. S. (2013): Links between climate change, water-table depth, and water chemistry in a mineralized mountain watershed. *J. Appl. Geochem.*, **37**, 64–78. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.07.002.
- Nordstrom, D. K. (2011): Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *J. Appl. Geochem.*, **26**, 1777–1791. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.06.002.

Cambios en la mineralogía y microestructura de las conchas de moluscos con la temperatura

Mercedes Checa Ros (1), Alejandro B. Rodríguez Navarro (1*), Antonio G. Checa González (2), Pedro Álvarez-Lloret (1), Giuseppe Cultrone (1)

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

(2) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Facultad de Ciencias, Universidad Granada, 18002, Granada (España)

* corresponding author: anava@ugr.es

Palabras Clave: Moluscos, Conchas, Microestructuras, Calcita, Aragonito. **Key Words:** Calcium Carbonate, Crystallography, Aragonite, Calcite.

INTRODUCCIÓN

Las conchas de moluscos son biocompuestos órgano-minerales, en los que el componente mineral (95-99 % del peso de la concha) está constituido típicamente por calcita y/o aragonito. Las capas de las conchas están formadas por cristales con morfologías variadas dispuestos en configuraciones tridimensionales recurrentes, que definen las diferentes microestructuras. Las microestructuras calcíticas más típicas son prismáticas columnares, prismáticas granulares, fibrosas, foliadas, chalk y foliadas cruzadas. Por otra parte, las microestructuras aragoníticas más características son columnares prismáticas, granulares, foliadas, nácar, lamelares cruzadas y fibrosas helicoidales (Checa, 2018).

En los últimos años se han incrementado los estudios sobre el posible uso de conchas marinas como aditivos para la fabricación de materiales de construcción. Además de los beneficios de la recuperación de estos residuos de la industria pesquera para el medio ambiente, las propiedades biomecánicas y de otros tipos únicas de estos materiales pueden mejorar las propiedades de los materiales derivados si se conservan total o parcialmente dichas características durante el procesado. Para ello, se han estudiado en detalle los cambios en la mineralogía, microestructura y composición de la concha de los moluscos tratadas a diferentes temperaturas (ej., Forjanés et al., 2021). En concreto se ha estudiado la concha del molusco gasterópodo *Fissurella cumingi*, que se compone principalmente de calcita granular prismática y aragonito con microestructura lamelar cruzada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se recopilieron muestras de *Fissurella cumingi* y se sometieron a un proceso de tratamiento térmico a diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 950 °C y 1100 °C) con el objetivo de estudiar los cambios que van teniendo lugar en la estructura de la concha con el incremento de la temperatura. De igual manera, se estudió también una muestra de aragonito geológico con la idea de poder comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

Los cambios producidos en la microestructura, mineralogía y composición de la concha se determinaron mediante diferentes técnicas analíticas, tales como: microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de la microestructura y la porosidad; termogravimetría acoplada a calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) para conocer los cambios ocurridos en la composición; difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro de polvo y un difractómetro con detector bidimensional, para llevar a cabo la caracterización mineralógica y de la textura cristalográfica (mediante la obtención de figuras de polos).

Adicionalmente, para estudiar las transformaciones microestructurales y mineralógicas, así como su cinética, que tienen lugar con el incremento de temperatura se analizaron muestras de *Fissurella cumingi* mediante TGA-DSC y DRX (con cámara térmica) con 4 rampas térmicas (2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunos de los resultados más relevantes obtenidos con las técnicas analíticas aplicadas se muestran en la Figura 1. Las imágenes de SEM de la concha de *Fissurella* nos permitieron identificar la microestructura lamelar cruzada de la capa interna aragonítica (Fig. 1d) y sus cambios con la temperatura. La comparación de los datos de la DRX acoplada a cámara térmica de la concha y del aragonito inorgánico aporta información sobre la cinética de las transformaciones que tienen lugar cuando aumenta la temperatura, es decir, nos dan una idea de la velocidad de transformación del aragonito a calcita y de la calcita a óxido de calcio (cal). Estos resultados de TG-DSC muestran una pérdida de peso progresiva por la pérdida de agua, materia orgánica y descomposición de los carbonatos. Asimismo, puede apreciarse cómo la cinética de conversión del aragonito inorgánico es más lenta que la del aragonito biogénico de la concha (Fig. 1a-c). Finalmente, las figuras de polos obtenidas con un equipo de DRX con detector bidimensional muestran la disposición altamente ordenada de los cristales de aragonito en la microestructura lamelar cruzada (Fig. 1e), así como de los cristales de calcita del material tratado térmicamente (Fig. 1f).

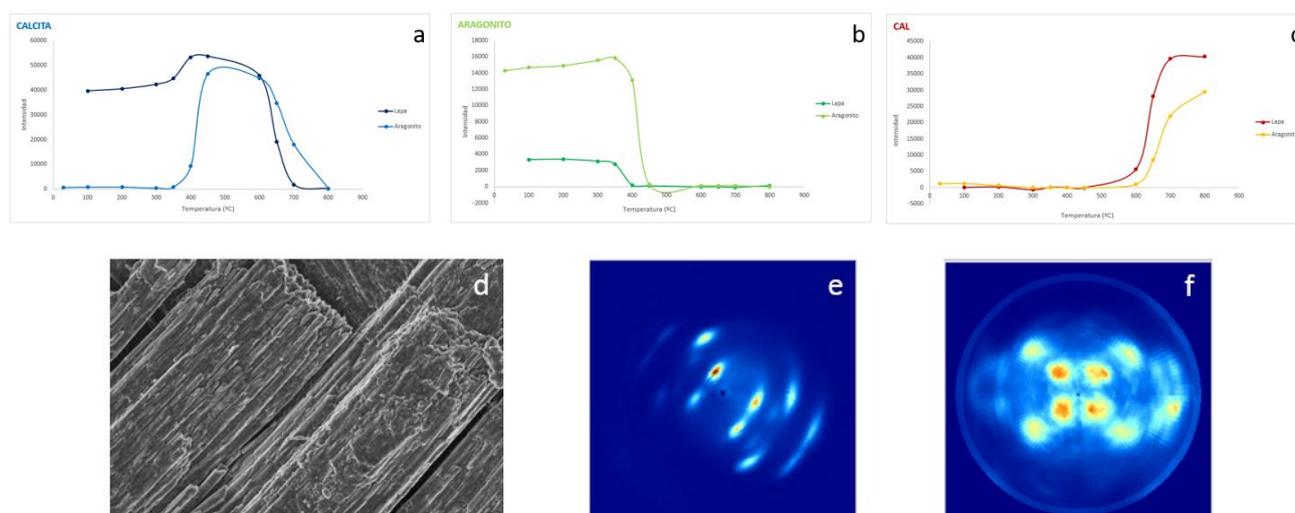


Fig 1. (a-c) Intensidad de los difractogramas para la calcita, el aragonito y el óxido de calcio resultantes de la DRX acoplada a cámara térmica. (d) Imagen de SEM de la estructura lamelar cruzada en la concha de *Fissurella*. (e-f) Figuras de polos obtenidas mediante 2D-DRX de la capa lamelar cruzada aragonítica (112) sin tratar y de calcita (018) después de la transformación térmica.

CONCLUSIONES

Durante el tratamiento térmico de la concha de la *Fissurella cumingi* a diferentes temperaturas, se producen una serie de cambios en su composición, mineralogía y microestructura que pueden ser estudiados y analizados mediante diferentes técnicas analíticas. Conforme aumenta la temperatura, el componente aragonítico se transforma en calcita y, posteriormente, a óxido de calcio más rápidamente que el aragonito inorgánico. Esto es, probablemente, debido al menor tamaño de los cristales en la concha. Por otra parte, durante el proceso de conversión, los cristales de calcita, aunque más desordenados que los del aragonito original de la concha, conservan un alto grado de orientación. Un aspecto relevante es que la calcita resultante de la transformación del aragonito inorgánico está totalmente desordenada. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento muy diferente de los aragonitos biogénico y abiogénico que puede, en gran medida, determinar las propiedades de los materiales resultantes.

REFERENCIAS

- Checa, AG. (2018): Physical and biological determinants of the fabrication of molluscan shell microstructures. *Front. Mar. Sci.*, **5**, 353. DOI: 10.3389/fmars.2018.00353
- Forjanés, P., Simonet, M., Greiner, M., Greisshaber, E., Lagos, N., Veintemillas-Verdaguer, D., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W. (2021): Long-term experimental diagenesis of aragonitic biocarbonates: from organic matter loss to abiogenic calcite formation. *Biogeosciences Discuss.* [preprint]. DOI: 10.5194/bg-2021-2022.

Density functional theory study of the crystal structure and infrared spectrum of Ettringite

Francisco Colmenero (1*), Ana María Fernández (2), Tiziana Missana (2), Oscar Almendros (2)

(1) Departamento de Química-Física. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (Spain)

(2) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Madrid (Spain)

* corresponding author: francolm@ucm.es

Key Words: Ettringite, Cement, Crystal structure, X-ray diffraction, Infrared spectrum.

INTRODUCTION

The hardened cement paste is a porous material which is intended to be used for the containment of radioactive waste in future deep nuclear waste repositories. The contact of cement with water is a possible hazard due to the dissolution/precipitation processes at the surface of the solid phases leading to transport of chemical species by diffusion and to chemical reactions modifying the local equilibrium. The understanding of the hydration mechanisms and properties of cement paste components is crucial in materials science. However, the description of cement system is difficult because it is a complex multi-component assemblage and requires the knowledge of the properties of the individual solid phases and the use of appropriate methods for modelling. Among the individual components, ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$) (Hartman & Berliner, 2006) is an important product occurring during the hydration of Portland cements. It is also the main product resulting from hydration of special binders such as calcium aluminate cements blended with calcium sulphates. The main purpose of this work is the accurate theoretical description of ettringite towards its use in the modelling of its surface reactivity. From the computed structure, the analysis of the mineral surfaces should allow to correlate the structural properties of surface OH groups with their acidity by determining the density of $\equiv \text{AlOH}$ and $\equiv \text{CaOH}$ groups and the corresponding acidity constants. The first step in this study is the computation of the crystal structure of this phase, the associated X-ray diffraction patterns and infrared spectrum to evaluate the accuracy of the model.

METHODS

Experimental

The experiments were performed with a crystalline powder sample of ettringite synthesized in our laboratory (CIEMAT). The synthesis was performed by mixing $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions inside an anoxic glove box. The final solution was diluted in a solution of NaOH, sealed in a polyethylene bottle, heated and stirred. The precipitate was filtered, dried and stored at room temperature in a desiccator. The powder X-ray diffraction (XRD) pattern of ettringite was collected by using a Philips X'Pert-PRO diffractometer, in the range from 2 to 80 $^\circ 2\theta$. The Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum of ettringite was recorded by using a Nicolet iS50 spectrometer with a DTGS KBr detector on KBr-pressed discs in transmission technique. All spectral manipulations were carried out using Omnic 9 software. The identity of the material was confirmed using XRD analysis.

Theoretical

The crystal structure and infrared spectrum of ettringite were modeled employing CASTEP program (Clark et al., 2005), a component of the Materials Studio program suite. The theoretical treatment employed is based on Periodic Density Functional Theory using plane wave basis sets and pseudopotentials (Payne et al., 1992). The computations were carried out using the Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew et al., 1996) density functional complemented with Grimme's dispersion correction. The specific pseudopotentials utilized were norm-conserving pseudopotentials. The unit-cell parameters and atomic positions were optimized by means of the BFGS technique. A plane wave kinetic energy cut-off parameter of $\epsilon = 900$ eV and a Monkhost-Pack k -mesh of $2 \times 2 \times 2$ were employed. The software REFLEX was used to derive the X-ray powder diffraction patterns. The computation of the infrared spectrum of ettringite was performed by means of density functional perturbation theory.

RESULTS

The computed crystal structure of ettringite is shown in Figure 1. The crystal structure of ettringite (Hartman & Berliner, 2006) contains columns with formula $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, expanding along the direction of c axis which are composed of $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedra alternating with triangular groups of edge-sharing CaO_8 polyhedra. Four of the oxygen atoms coordinating the Ca atom are from H_2O molecules, which form the cylindrical surface of the column (see Fig. 1). The columns delimitate channels containing sulfate ions and zeolitic water. The different columns are linked through the sulfate ions via hydrogen bonds.

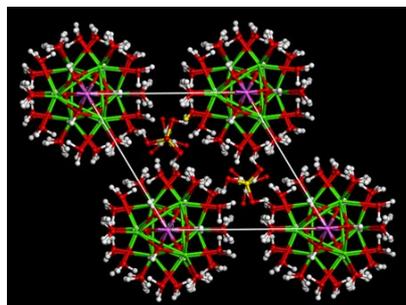


Fig 1. Computed crystal structure of ettringite from $[100]$. Color code: Ca-green; Al -violet; O-Oxygen; S-Yellow; H-hydrogen.

The computed unit cell parameters, $a=b=11.21 \text{ \AA}$ and $c=21.14 \text{ \AA}$ ($P31c$ space group), are in excellent agreement with the experimental ones $a=b=11.17 \text{ \AA}$ and $c=21.35 \text{ \AA}$ (Hartman & Berliner, 2006). From the structure of ettringite calculated theoretically, the X-ray powder pattern was derived. The resulting pattern is compared with the experimental one in Figure 2A. As it can be observed, both patterns are highly consistent. The five main reflections are observed at $2\theta=9.15, 15.85, 22.98, 18.95$ and 35.02° which may be compared with the experimental positions at $2\theta=9.12, 15.83, 23.16, 19.14$ and 35.36° . The infrared spectrum determined theoretically compared with the experimental infrared spectrum is shown in Figure 2B. Both spectra are in good agreement. However, the six high frequency bands found in the theoretical spectrum are not resolved in experimental one, showing only a broad band.

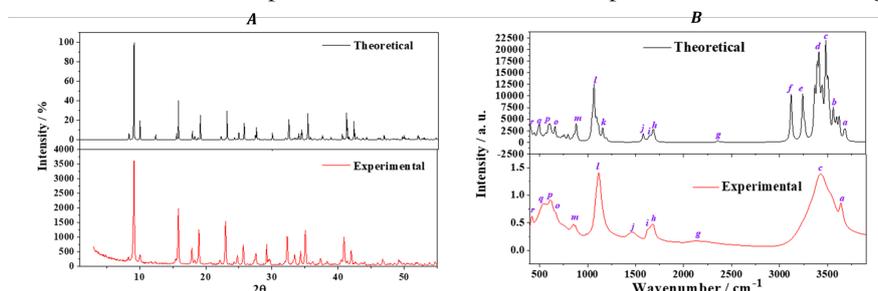


Fig 2. (A) Computed and experimental X-ray diffraction patterns of ettringite; (B) Computed and experimental infrared spectra.

CONCLUSIONS

The agreement in the X-ray diffraction pattern and IR spectra gives a strong support to the computed structure and to the methods employed for its determination. Therefore, they may use with confidence for the study of the surface properties and reactivity of ettringite.

REFERENCIAS

- Hartman, M.R. & Berliner, R. (2006): Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques. *Cement Concrete Res.*, **36**, 364-370. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.08.004.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip P.J., Probert, M.I.J., Refson K., Payne, M.C. (2005): First Principles Methods Using CASTEP. *Z. Kristallogr.*, **220**, 567–570. DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- Payne, M.C., Teter, M.P., Ailan, D.C., Arias, A., Joannopoulos, J.D. (1992): Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045–1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996): Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

Análisis mineralógico y génesis del yacimiento de arcillas fibrosas del Mioceno medio-superior de la Cuenca de Almazán (Arcos de Jalón, Soria)

L. Samuel Cristóbal (1*), Carmen Benedicto (2), Blanca Bauluz (1)

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

(2) MYTA, S.A. Grupo SAMCA. Calle Barranco, Orera, 50331, Zaragoza (España)

* corresponding author: samuel.cd.98@gmail.com

Palabras Clave: Bioinducción, Cuenca de Almazán, Palygorskita, Sepiolita. **Key Words:** Almazán Basin, Bio-induction, Palygorskite, Sepiolite.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas fibrosas, sepiolita y palygorskita, son filosilicatos 2:1, que se caracterizan por el apilamiento a lo largo del eje cristalográfico c de capas tetraédricas formadas por tetraedros de silicio y oxígeno, y de capas octaédricas, normalmente compuestas por magnesio (o aluminio), oxígenos y grupos OH, que se sitúan entre dos capas de tetraedros. Sin embargo, lo que diferencia a estos dos minerales del resto de filosilicatos 2:1, es la inversión en la polaridad de las capas octaédricas, dando lugar a una estructura en cadenas y la presencia de capas discontinuas de octaedros en la estructura.

España presenta depósitos excepcionales de sepiolita y palygorskita localizados, principalmente, en las cuencas cenozoicas del Tajo, Duero y Calatayud, siendo España el mayor productor de sepiolita del mundo (Murray et al., 2011). La zona estudiada en este trabajo se localiza en la Cuenca de Almazán, prolongación de la Cuenca del Duero, situada en el extremo sureste de la misma. El relleno cenozoico de la Cuenca de Almazán está compuesto mayoritariamente por materiales paleógenos y neógenos. Es dentro de la secuencia neógena donde encontramos los materiales estudiados, estos se asocian a una secuencia sedimentaria desarrollada en un medio lacustre-palustre.

METODOLOGÍA

En un frente de cantera, se ha realizado un muestreo representativo de las diferentes litologías presentes, tomándose un total de 30 muestras, que fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro de rayos X Philips PW 1729 con radiación Cu-K α . Se determinó la mineralogía total de las muestras y de las fracciones inferiores a 20 μ m. A partir de estos datos, se realizó un análisis semicuantitativo utilizando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Biscaye (1965). Muestras seleccionadas se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Carl Zeiss equipado con un detector Oxford de Energía Dispersada de rayos X (EDS), en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Se tomaron imágenes de electrones secundarios de los fragmentos irregulares y de electrones retrodispersados en láminas delgadas, con el objetivo de determinar tanto la textura como la morfología de las distintas fases presentes.

RESULTADOS

Según la clasificación propuesta por Allix et al. (2010), el depósito está dominado por niveles de margas arcillosas de coloración blanco-grisáceo que, hacia techo, pasan a mudstones dolomíticos. Las zonas más ricas en arcillas fibrosas, que llegan a alcanzar hasta un 83 % de la composición total de la muestra, se asocian a una serie de niveles irregulares de morfología lenticular, de potencia decimétrica y con una continuidad lateral reducida. Adicionalmente, estos niveles presentan una coloración más oscura que el resto del afloramiento, y son clasificados como mudstones arcillosos (Allix et al., 2010).

Los análisis semicuantitativos de las muestras totales reflejan que la dolomita es el mineral más abundante, con un contenido medio del 57 %, seguido por los minerales de la arcilla que conforman, de media, el 40 %. El resto (hasta el 100 %) está compuesto por minerales accesorios minoritarios como cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas.

En relación con los minerales de la arcilla, el más abundante es la sepiolita, que representa un 30 % de los minerales de la arcilla. No obstante, suele encontrarse palygorskita en casi todas las muestras estudiadas siendo de media un 10 % de la fracción <20 µm.

Las imágenes de electrones secundarios reflejan la presencia de agregados de fibras de sepiolita y palygorskita (indiferenciables entre sí), con orientaciones variables y cristales euhedrales de dolomita con morfología romboédrica y tamaños micrométricos y en los que, ocasionalmente, se observan exfoliaciones. Las imágenes de electrones retrodispersados muestran, además, la presencia de minerales no detectados en DRX, como: barita, celestina, ilmenita, apatito, micas-illitas y biotitas, entre otros. La dolomita, por lo general, presenta una morfología subcircular y, ocasionalmente, una cavidad central y estructuras concéntricas (Fig. 1).

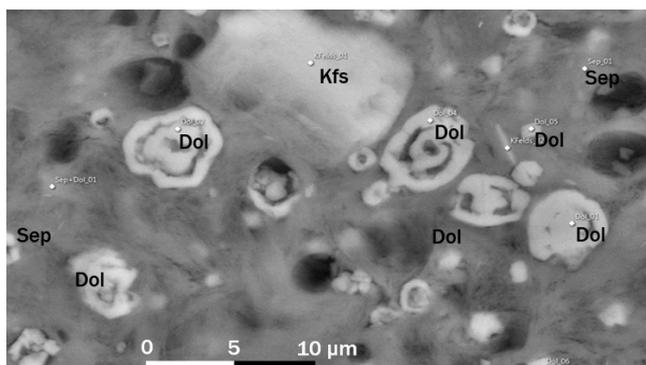


Fig 1. Imagen de FESEM de electrones retrodispersados donde se observan los granos de dolomita (Dol) con cavidades centrales, en una matriz de sepiolita (Sep). Kfs: feldespato potásico.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estudio mineralógico muestra la coexistencia de minerales de diferente origen, unos que tienen un claro origen detrítico (como el cuarzo, plagioclasa, etc.) y otros de origen autigénico, como la dolomita y la sepiolita-palygorskita. Estos últimos se caracterizan por sus características morfológicas y texturas, como son fibras bien desarrolladas de tamaño micrométrico, en el caso de las arcillas, y morfologías romboédricas y subeuhedrales de la dolomita. Los cristales de dolomita están rodeados por las fibras e incluso las desplazan. Esta asociación textural reflejaría que se han formado por precipitación directa a partir de las aguas del lago.

Según Cuevas et al. (2011), la asociación de sepiolita, dolomita, barita y celestina, así como el desarrollo de dolomitas con cavidades centrales, se relaciona con procesos de precipitación a partir de microbialitas, es decir, de una génesis bioinducida. Las condiciones genéticas de formación de este depósito se asocian con un medio palustre-lacustre en el que se desarrolló un lago alcalino, rico en Mg, en el cual las microbialitas pueden formarse y facilitar la precipitación de las fases autigénicas.

REFERENCIAS

- Allix, P., Burnham, A., Fowler, T., Herron, M., Kleinberg, R., Symington, B. (2010): Coaxing oil from shale. *Oilfield Rev.*, **22**, 4-15.
- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **76**, 803-832. DOI: 10.1130/0016-7606(1965)76[803:MASORD]2.0.CO;2.
- Cuevas, J., Leguey, S., Ruiz, A.I. (2011): Evidence for the Biogenic Origin of Sepiolite. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, Reino Unido, 219-235.
- Murray, H.H., Pozo, M., Galán, E. (2011): An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits-Location, Geology and Uses. En: *Developments in Clay Science -Volume 3, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, A New Outlook on these Nanomaterials* (E. Galán y A. Singer, Eds.). Elsevier, Reino Unido, 85-97.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *Geol. Surv. Prof. Pap.*, **391C**, 1-31.

Mineralogía secuencial en la caracterización de residuos de tratamiento de drenaje ácido de minas del Distrito minero Zaruma-Portovelo (Ecuador)

Joaquín Delgado (1*), Cinta Barba-Brioso (1), Antonio Romero-Baena (1), Diana Ayala (2)

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

(2) 212 Sackett Building, The Pennsylvania State University, PA, 16802 (Estados Unidos)

* corresponding author: jdelgado15@us.es

Palabras Clave: Tratamiento DAM, Mineralogía secuencial, Fe-Al oxihidrosulfatos. **Key Words:** AMD treatment, Sequential mineralogy, Fe-Al oxihidrosulfatos.

INTRODUCCIÓN

La explotación minera tradicional del distrito minero de Zaruma-Portovelo, drenado por el río Puyango (SE Ecuador), provoca en sus aguas elevadas concentraciones de elementos contaminantes procedentes del drenaje ácido de mina por la oxidación de sulfuros contenidos en los residuos abandonados en los cauces sin ningún plan medioambiental y de control (Delgado et al., 2018). Los sistemas de tratamiento pasivo de tipo DAS, sustrato alcalino disperso (Rötting et al., 2008), han resultado ser un método eficiente para retener metales y sulfatos en aguas ácidas. Los estudios de laboratorio han demostrado una elevada capacidad de neutralización de acidez y retención metálica (Delgado et al., 2019), fijando alrededor del 100% para Fe, Al y Cu, más del 70% para el resto de los elementos (As, Cd, Co, Ni, Pb, Zn) y 25% para SO_4^{2-} . Sin embargo, estos tratamientos generan importantes residuos sólidos, por lo que es fundamental entender su mineralógica para una correcta gestión. El fraccionamiento de los metales, principalmente Fe y Al, se produce hacia fases minerales de baja cristalinidad tipo oxihidróxidos y oxihidróxisulfatos, siendo la caracterización mineralógica con difracción de rayos-X (DRX) a menudo infructuosa. La disolución selectiva resulta útil para el estudio de minerales secundarios y la retención de elementos mediante procesos de precipitación y sorción. Este trabajo plantea combinar el uso de DRX y una extracción secuencial adaptada a ambientes mineros (Dold, 2003), que permitan la identificación de los minerales de baja cristalinidad.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se toman 5 muestras (Fig. 1A) a distinta profundidad en la columna de tratamiento denominada DAS-Ca (tratamiento con arena caliza), atendiendo a criterios visuales. La información detallada del experimento puede consultarse en Delgado et al. (2019). La caracterización de los precipitados se realizó en los laboratorios INIGEMM (Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico, Ecuador) mediante DRX y los resultados cualitativos y semicuantitativos de fases minerales se obtuvieron con el software X Powder. Los detalles de los pasos 1 a 3 de la extracción secuencial aplicada para la DRX diferencial se pueden consultar en Dold (2003).

RESULTADOS

La caracterización mineralogía preliminar del DAS-Ca sugiere que predominan fases amorfas de Fe (Ca1) que evolucionan con el incremento de pH en el perfil a oxihidróxisulfatos de baja cristalinidad (jarosita-Jrs, schwertmannita-Sch, ferrihidrita-Fh) y finalmente dejarán paso a fases ricas en Al como alunita-Alu o basalunita-Bas (Ca5). Sin embargo, muchas de estas fases se presentan mal representadas debido al solapamiento en los diagramas de DRX y no se pueden identificar/cuantificar. Con la extracción de la fase 1 (F1, fracción soluble en agua, sulfatos-sales) no se apreciaron mejoras en la identificación de fases, sin embargo, el contenido de yeso disminuyó apreciablemente en todas las zonas del perfil. La F2 (adsorbidos o fracción intercambiable, carbonatos) no mejoró la identificación en las zonas ocreas del perfil (Ca1 y Ca3) presentando indicios de minerales de Fe (Jar, Schw, Fh e incluso goethita-Gth; Ca1-F2 de la Fig. 1B). La F3 (fases de Fe pobremente cristalinos y oxihidróxisulfatos) mejoró la representación de dichas fases de Fe y otras como lepidrocrocita-Lpd, permitiendo además identificar fases ricas en Al como boehmita-Bhm, jurbanita-Jrb o diásporo-Dsp. Al contrario que otros autores (e.g., Caraballo et al., 2009), en F3 no se disolvieron las fases de Fe-Al de baja cristalinidad, y su

representación mejoró debido probablemente a la extracción de la mayor parte del Fe-Al amorfo. En la zona de transición (Ca4) la F2, que elimina las altas proporciones de calcita (matriz del tratamiento), permitió una buena representación de los minerales de Fe (Jrs, Sch, Fh, Gth) y de las fases ricas en Al (Alu, Bas, Bhm, Jrb, Dsp, Gbs), que finalmente terminan de definirse en la extracción de F3 junto con Lpd (Ca5-F3, Fig. 1C). Debido a una disolución no completa del Ca, otros minerales como anquerita-Ank se identificaron como indicios. La madurez de los minerales de Fe en esta sección del perfil se hace patente por la buena representación de los picos. En la zona baja del perfil (Ca5, Fig. 1D) se identificó cuarzo-Qz, adoptado de las arenas de dren inferiores, en una mineralogía similar a la Ca4. Las fases de Fe (Jrs, Sch, Gth, Lpd) y, en menor medida, Fh quedan bien representadas y domina la presencia oxihidróxidos de Al. Además, destaca la presencia de melanterita-Mel y posiblemente el grupo de fases Fe-sulfatadas “*green rust*”.

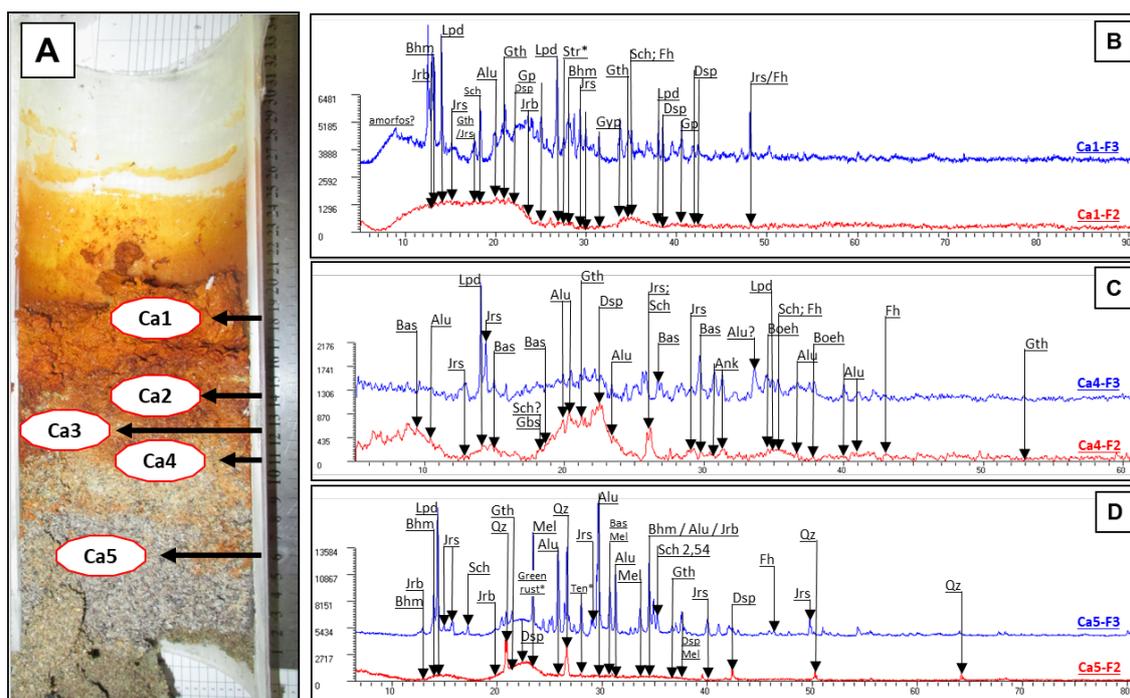


Fig 1. Difractogramas obtenidos tras la extracción del paso 2 (F2, rojo) y después del paso 3 (F3, azul) para las muestras en DAS-Ca.

CONCLUSIONES

El estudio de las muestras mediante la interpretación de los difractogramas de polvo sin tratar es limitado, sin embargo, tras la aplicación de la ES Dold, que permite realizar DRX selectivo, ha permitido entender de forma notable la mineralogía asociada al sistema, que está dominado principalmente por las fases de Fe (Jrs, Sch, Gth, Lpd) y de Al (Alu, Bas, Bhm, Jrb, Dsp, Gbs). Los datos deben ser complementados con estudios de detalle de microscopio electrónico que permitan mayor detalle en la caracterización mineralógica.

REFERENCIAS

- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. (2009): Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *Am. Mineral.*, **94**, 1029-1038.
- 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**, 54-72.
- Delgado, J., Ayala, D., Simón, H. (2018): Sistema de tratamiento para mejorar la calidad de aguas de drenaje de pasivos ambientales mineros en la cuenca del río Puyango (Ecuador). *Geogaceta*, **64**, 63-66.
- Dold, B. (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *J. Geochem. Explor.*, **80**, 55-68.
- Rötting, T.S., Thomas, R.C., Ayora, C., Carrera, J. (2008): Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed Alkaline Substrate. *J. Environ. Qual.*, **37**, 1741-1745.

Evaluación de la calidad mineral de polvos de talco como agentes para aplicación cosmética

Rafael Delgado (1), María Virginia Fernández-González (1*), Manuel Sánchez-Marañón (1), Miguel Soriano (2), Juan Manuel Martín-García (1), Alberto Molinero (1), M^a Isabel Carretero (3)

(1) Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. Campus universitario de Cartuja s/n, 18071, Granada (España)

(2) Departamento de Agronomía, Edif. Científico Técnico II-B. Universidad de Almería. Ctra. Sacramento s/n 04120, La Cañada de San Urbano. Almería (España)

(3) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, C/Prof. García González n° 1, 41012, Sevilla (España)

* corresponding author: mvirginiafernandez@ugr.es

Palabras Clave: Talco, Polvos de talco, Calidad mineral. **Key Words:** Talc, Talcum powder, Mineral quality.

INTRODUCCIÓN

Las materias primas industriales con un alto contenido en el mineral talco son denominados talcos. Tienen usos principalmente en las industrias del papel, cerámica, pinturas y revestimientos, agroalimentaria, farmacéutica, cosmética, y del ámbito de la medicina (Poirier et al., 2019). El uso de los minerales en Farmacia/Cosmética ha sido objeto de trabajos clásicos y recientes de revisión, en donde se recoge el talco como materia prima. Galán et al. (1985) destacan al talco dentro de los filosilicatos de uso en la industria farmacéutica por sus propiedades fisicoquímicas, como protector dermatológico y antipruriginoso, lubricante y excipiente de polvos cosméticos. Por su parte, Carretero & Pozo (2009) lo citan como excipiente en la industria farmacéutica: lubricante, diluyente y aglutinante, emulsionante, espesante y agente antiaglomerante, corrector de sabor, portador-liberador de principios activos, etc.; también, como distribuidor en suspensiones.

El talco presenta (Klein & Dutrow, 2017): moderada superficie específica que le permite retener aditivos cosmético-farmacéuticos y exudados de la piel; exfoliación {001} perfecta; dureza (H) 1; tacto grasiento; tenacidad, flexible, pero no elástico; brillo perlado o graso; color claro o blanco e insolubilidad en agua. Por sus propiedades físicas y fisicoquímicas, las partículas micrométricas de talco tienden a adherirse a superficies con irregularidades, caso de la piel, ejerciendo un papel desodorante y lubricante, y, junto a la inercia química, todas las propiedades citadas constituyen el fundamento del uso farmacéutico/cosmético del talco.

Los polvos de talco de uso farmacéutico/cosmético pueden no responder a la calidad requerida (Delgado et al., 2020). Ello nos llevó a planificar el proyecto de investigación EVALTALC (ref. B-CTS-20-UGR20).

MATERIAL Y MÉTODOS

Polvos de talco de venta en Farmacias y líneas cosméticas en grandes superficies de países mediterráneos latinos: Francia, Italia, Portugal y España (un avance de los españoles recoge Delgado et al., 2020).

En la Figura 1, se representa el planteamiento metodológico/conceptual global del proyecto. Para este trabajo, nos centraremos en los ensayos de pureza mineral.

Metodología analítica:

1. Composición mineralógica: a) porcentaje de carbonatos en calcímetro de Bernard, b) mineralogía por difracción de rayos X (DRX) y c) espectrometría de masas (ICP-masas). La pureza porcentual en las distintas especie mineral talco o la detección de fases fibrosas carcinogénicas recibirán especial atención. 2. Composición química: a) elementos químicos mayoritarios por fluorescencia de rayos X (XRF), b) elementos químicos minoritarios y trazas por espectrometría de masas (ICP-masas). 3. Análisis morfológico y microelemental de las partículas: a)

microscopio electrónico de barrido (SEM) con microanálisis (EDX), b) análisis de imagen (IA), con especial énfasis en la evaluación de su carácter fibroso.



Fig 1. Planteamiento metodológico/conceptual global del proyecto de investigación Evaltalc B-CTS-20-UGR20.

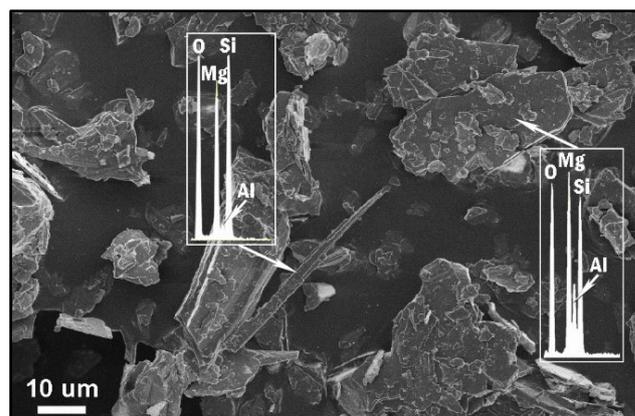


Fig 2. Campo de partículas en polvo de talco del mercado español. 1. Partícula laminar con exfoliación (EDX-Talco). 2. Partícula fibrosa no tóxica ($L/A = 5/1 \mu\text{m}$) (EDX-Talco).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por la aplicación de los criterios de calidad mineral podemos determinar si los polvos de talco se encuadran en calidad cosmética o industrial. Evaluaremos contenido de talco (Fig. 2), presencia de fibras tóxicas, suma de $\text{Cd} + \text{Cr} + \text{Pb}$ y contenido de Pb , As y Cd (European Pharmacopoeia, 2014; ICH, 2019; Delgado et al., 2020).

CONCLUSIONES

Diagnosticaremos el mercado farmacéutico/cosmético de polvos de talco en el área mediterráneo-latina y propondremos, si procede, medidas para su optimización.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al proyecto Evaltalc B-CTS-20-UGR20.

REFERENCIAS

- Carretero, M.I. & Pozo, M. (2009): Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.*, **46**, 73-80. DOI: 10.1016/j.clay.2009.07.017.
- Delgado, R., Fernández-González, M.V., Gzouly, M., Molinero-García, A., Cervera-Mata, A., Sánchez-Marañón, M., Herruzo, M., Martín-García, J.M. (2020): The quality of Spanish cosmetic-pharmaceutical talcum powders. *Appl. Clay Sci.*, **193**, 105691. DOI: 10.1016/j.clay2020.105691.
- European Pharmacopoeia (EP) (2014): The European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare (EDQM), Eds. 8. Council of Europe, Strasbourg Cedex, France.
- Galán, E., Liso, M.J., Forteza, M. (1985): Minerales utilizados en la Industria Farmacéutica. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **8**, 369-378.
- ICH (International Council for Harmonization of technical requirements for pharmaceutical human use) (2019): Guideline for elemental impurities Q3D (R1). https://database.ich.org/sites/default/files/Q3D-R1EWG_Document_Step4_Guideline_2019_0322.pdf. [Consulta 25 de Junio 2019].
- Klein, C. & Dutrow, B. (2017): Systematic descriptions of rock-forming silicates. In: The 23rd Edition of the Manual of Mineral Science. Wiley, India.
- Poirier, M., Boulingui, J.E., Martin, F., Mounguengui, M.M., Nkoumbou, C., Thomas, F., Cathelineau, M., Yvon, J. (2019): Mineralogical and crystal-chemical characterization of the talc ore deposit of Minzanzala, Gabon. *Clay Miner.*, **54**, 245-254. DOI: 10.1180/clm.2019.30.
- Real Decreto Legislativo 1/2015, de 24 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de garantías y uso racional de los medicamentos y productos sanitarios. B.O.E. número 177, de 25 de julio de 2015.

Mineralogía del proceso de enriquecimiento supergénico de Co en los depósitos lateríticos de Ni tipo silicato hidratado

Cristina Domènech (1,2*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Joaquín A. Proenza (1), Esperança Tauler (1), Laura Lara (1), Salvador Galí (1), Josep M. Soler (3)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

(2) Grup MAiMA, Mineralogia Aplicada, Geoquímica i Geomicrobiologia. Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

(3) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC, 08034 Barcelona (España)

* corresponding author: cristina.domenech@ub.edu

Palabras Clave: Cobalto, Asbolana, Lioforita, Laterita Ni, Caribe. **Key Words:** Cobalt, Asbolane, Lithiophorite, Ni-laterite, Caribbean.

INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal estratégico con una gran importancia industrial y económica que, desde el año 2011, se encuentra en la lista de materias primas consideradas críticas para la economía europea (European Commission, 2020). El Co, junto con el Ni, las Tierras Raras y el Li, es básico para la transición hacia las energías limpias (Alves Dias et al., 2018; Seck et al., 2022). Aunque el 70 % de la producción mundial de Co proviene de los depósitos de Cu en sedimentos de la República Democrática del Congo, el Co también se extrae como subproducto de los depósitos lateríticos de Ni. En este tipo de depósito, el Co se encuentra asociado preferentemente a óxido-hidróxidos de Mn y/o Fe, en el horizonte limonítico o en la transición del horizonte saprolítico a limonítico. Conocer mejor en qué minerales se encuentra el Co en el contexto de los depósitos lateríticos permitirá mejorar la eficiencia de la extracción de los mismos. En este estudio se presenta una caracterización detallada de los minerales de Mn de dos perfiles representativos de los depósitos lateríticos de Ni y Co de tipo silicato hidratado de la región del Caribe: Loma Caribe (distrito de Falcondo en la República Dominicana), y Loma de Hierro (norte de Venezuela), con el fin de identificar las fases portadoras de Co y definir los procesos responsables de su formación. En ambos perfiles, se han observado mineralizaciones de Mn-Co, de grano fino, formando pátinas sobre el material saprolítico y/o limonítico, concreciones en diaclasas y rellenando fracturas. Se han estudiado 5 muestras de estas mineralizaciones, tres de Loma Caribe, y dos de Loma de Hierro, mediante DRX, FRX, ICP-MS, microscopía óptica, FE-SEM y EMPA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contenidos (indicados siempre en % en peso) de Mn en las muestras analizadas se encuentran entre el 1,36 y el 8,42 % MnO, mientras que los de Co están entre el 0,17 y el 1,23 % Co. Estos valores son significativamente más altos que los contenidos en MnO y Co de las rocas en los perfiles, que oscilan entre 0,11 y 0,67 % MnO y 0,01 y 0,17 % Co (Aiglsperger et al., 2016; Domènech et al., 2020). En las muestras de Loma Caribe, más ricas en Mn, se ha identificado lioforita ((Al,Li)MnO₂(OH)₂), mediante la presencia de picos a 9,4 y 4,7 Å en DRX. Los difractogramas de Loma de Hierro no permiten identificar claramente la presencia de lioforita u otro mineral de Mn. En Loma Caribe, los minerales de Mn-Co-Ni se presentan en forma de agregados coliformes, de tamaño micrométrico, con 14-33 % MnO, 4-20 % NiO y 4-10 % CoO. También se presentan como agregados esferulíticos-globulares, a veces formando tubos huecos con goethita/gibbsita en el interior; con contenidos entre 19-34 % MnO, 3-7 % NiO, 6-12 % CoO y más ricos en Al (12-22 % Al₂O₃) que los agregados coliformes. Finalmente, se han identificado granos idiomórficos micrométricos dentro de los agregados esferulíticos-globulares con contenidos elevados en Ba (10-11 % BaO) y en Mn (54-59 % MnO) que tentativamente corresponden a romanechita. En las muestras de Loma de Hierro también se han identificado texturas coliformes con contenidos del 20-41 % MnO y cantidades variables de Ni y de Co (8-20 % NiO, 3-11 % CoO). Son particularmente interesantes unos granos con un núcleo rico en Mn (76-80 % MnO) y pobre en Ni y Co (< 0,3 % NiO y < 2% CoO), recubiertos de capas más empobrecidas en Mn y enriquecidas en Ni y Co (hasta 8 % NiO y 6 % CoO) (Fig. 1). Finalmente, también se

encuentran mineralizaciones de Mn en forma de fibras de pocos micrómetros de longitud, con 19-35 % MnO, hasta 20 % NiO y hasta 4 % CoO, dentro de vetas de serpentina secundaria rica en Ni. Los minerales de Mn-Co identificados presentan mayoritariamente una composición intermedia entre asbolana rica en Ni $((\text{Ni},\text{Co})_x\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ y litioforita. En la transición del horizonte limonítico al saprolítico se produce un aumento de pH del agua que se infiltra, de ácido a ligeramente básico. Según cálculos termodinámicos, el Mn es más estable en solución en la zona limonítica debido al pH ácido y a la presencia de compuestos orgánicos (entre otros), de manera que se favorece la lixiviación de Mn. Al llegar al horizonte saprolítico, el aumento de pH entre otros factores, facilita la oxidación del Mn(II) a Mn(IV) y su posterior precipitación en forma de oxihidróxidos. El Co(II) queda retenido en la superficie de los óxido-hidróxidos de Mn gracias a la elevada capacidad de adsorción de los mismos. Mediante la reducción del Mn(IV) a Mn(III), el Co(II) se oxida y se incorpora en la estructura del mineral como Co(III). La incorporación de Al en estos minerales (que proviene de gibbsita y/o arcillas) aumenta la estabilidad de los mismos, ya que el Al inhibe la reducción del Mn(III) (Lambiz Dzemua et al., 2013). Estos procesos de oxidación-reducción necesitan condiciones oxidantes tales como las que se dan cerca del nivel freático, con lo que indica que se forman en condiciones supergénicas.

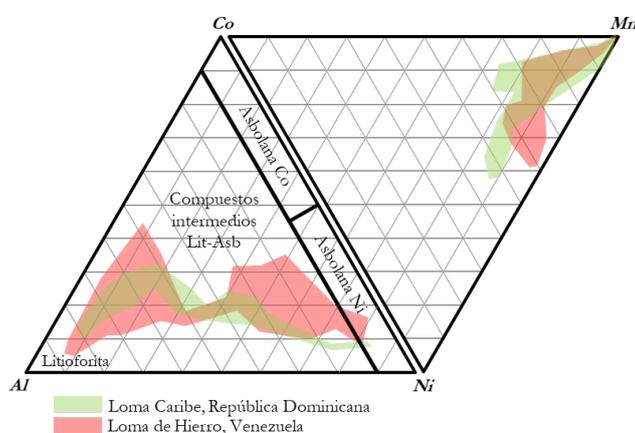


Fig 1. Diagrama Mn-Ni-Co-Al (proporciones cationicas calculadas en base a 100 oxígenos) obtenido de los análisis de EMPA en minerales portadores de Mn de Loma Caribe (verde) y Loma de Hierro (en rojo).

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PID2019-105625RB-C21 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/.

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. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.010.
- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C.; Arvanitidis, N. (2018): Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility, EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-94311-9. DOI: 10.2760/97710, JRC112285.
- Domènech, C., Galí, S., Soler, J.M., Ancco, M.P., Meléndez, W., Rondón, J., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A. (2020): The Loma de Hierro Ni-laterite deposit (Venezuela): Mineralogical and chemical composition. *Bol. Soc. Geol. Mex.*, **72**, A050620. DOI: 10.18268/BSGM2020v72n3a050620.
- European Commission (2020): Critical Raw Materials Resilience: charting a path towards greater security and sustainability. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions 2020, COM/2020/474 final. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>.
- Lambiv Dzemua, G., Gleeson, S.A., Schofield, P.F. (2013): Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon. *Miner. Deposita*, **48**, 155–171. DOI: 10.1007/s00126-012-0426-3.
- Seck, G.S., Hache, E., Barnet, C. (2022): Potential bottleneck in the energy transition: The case of cobalt in an accelerating electro-mobility world. *Resour. Policy*, **75**, 102516. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102516.

(Nano)-partículas de Au-Ag en sulfuros masivos volcanogénicos de la ofiolita de Habana-Matanzas, Cuba

Diego Domínguez-Carretero (1*), Joaquín A. Proenza (1), José María González-Jiménez (2), Antonio García-Casco (2,3)

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

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

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: ddominguezcarretero@gmail.com

Palabras Clave: (Nano)-partículas de Au-Ag, Depósitos UM-VMS, HR-TEM. **Key Words:** Au-Ag (nano)-particles, UM-VMS deposits, HR-TEM.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos encajados en rocas ultramáficas (UM-VMS, por sus siglas en inglés) representan un nuevo subtipo de depósito dentro de los depósitos VMS (Patten et al., 2022). La ofiolita de Habana-Matanzas, en Cuba, contiene diversos depósitos pertenecientes a esta subtipología. Estos depósitos representan, además, el único ejemplo de UM-VMS descrito hasta la fecha en toda la región del Caribe. Estos depósitos están enriquecidos en Cu, Co y Au (hasta 10 g/t). La mineralización está conformada principalmente por sulfuros (pirrotina, calcopirita, cubanita y pirita), y en menor medida por diarseniuros, sulfoarseniuros y partículas de Au-Ag. Estas últimas se hallan como (nano)-inclusiones dentro de granos de pirrotina y de diarseniuros.

En esta contribución se presenta por primera vez un estudio detallado (FE-SEM, EMPA, FIB-TEM) sobre las texturas y composición de las partículas de Au-Ag con el fin de entender su formación dentro de un depósito tipo UM-VMS.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y PETROLÓGICO

La ofiolita de Habana-Matanzas, perteneciente al cinturón ofiolítico septentrional de Cuba, está compuesta por peridotitas mantélicas con fábrica de tectonitas (mayoritariamente harzburgitas serpentinizadas), junto con venas de ortopiroxenitas, cuerpos lenticulares de dunitas y de cromititas, una zona de transición manto-corteza (harzburgitas, dunitas, peridotitas impregnadas con plagioclasas, así como diques y láminas de gabro) y niveles corticales compuestos por gabros masivos, doleritas, plagiogranitos y rocas volcánicas de afinidad IAT y boninitica (Llanes-Castro, 2016), todo ello fuertemente desmembrado. Los depósitos UM-VMS de Habana-Matanzas consisten en lentejones métricos (hasta 5 m de espesor y 50 m de longitud) de sulfuros masivos encajados en harzburgitas y dunitas de la zona de transición manto-corteza altamente serpentinizadas y, en menor medida, carbonatadas y cloritizadas. La mineralización está ligada a áreas fuertemente tectonizadas, estando los cuerpos minerales muy relacionados con zonas de cizalla de orientación NE-SO.

La mena está compuesta mayoritariamente por sulfuros (> 90 % modal). La mineralización precipita en dos estadios diferentes. Primero, la pirrotina (mineral más abundante en estos depósitos, > 70 % modal) precipita juntamente con diarseniuros, pentlandita cobaltífera, calcopirita-cubanita y (nano)-partículas de Au-Ag. Posteriormente, en el segundo estadio, pirita y sulfoarseniuros reemplazan la pirrotina y los diarseniuros, respectivamente.

RESULTADOS

Análisis textural y composición química de las partículas de Au-Ag

Las partículas de Au-Ag tienen morfologías redondeadas o con forma de gota y se dividen en dos tipos según su tamaño de grano y su mineral encajante: 1) nanopartículas con tamaños entre 10 y 500 nm incluidas dentro de

diarseniuros (principalmente safflorita), cuya morfología es redondeada y se encuentran cerca del contacto entre el diarseniuro y el sulfoarseniuro (principalmente cobaltita) que reemplaza y rodea al diarseniuro; 2) partículas de mayor tamaño (10 y 30 μm) incluidas en pirrotina.

Los resultados de EMPA muestran que las partículas de Au-Ag encajadas en pirrotina tienen una composición promedio de $\text{Au}_{67}\text{Ag}_{31}\text{Fe}_2$, siendo estas clasificadas como electrum. Mapas elementales de rayos X indican además que las partículas son homogéneas. Mapas elementales (EDS) obtenidos con HRTEM de partículas incluidas en diarseniuros y en pirrotina confirman dicha homogeneidad composicional tanto de Au como de Ag a escala nanométrica. Asimismo, el análisis con el HRTEM revela que las partículas de electrum muestran espaciados reticulares de entre 2,27 y 2,41 Å, siendo éstos muy parecidos a los espaciados reticulares (111) de Au^0 y Ag^0 (Wyckoff, 1963). Además, las imágenes de alta resolución de los contactos entre las partículas de electrum y sus minerales encajantes muestran que, a escala nanométrica, no hay continuidad cristalográfica entre ambas fases minerales.

CONSIDERACIONES FINALES

La investigación textural mediante HRTEM muestra cómo, a escala nanométrica, las partículas de electrum y su mineral encajante (pirrotina o diarseniuros) no mantienen una continuidad cristalográfica y que sus redes cristalinas están desorientadas entre sí. Estas observaciones permiten descartar un proceso de exsolución de baja temperatura en el que Au y Ag nuclearan inicialmente dentro de las estructuras cristalinas de la pirrotina y de los diarseniuros. De hecho, diversos autores (p.e., Helmy et al., 2013; González-Jiménez et al., 2021, 2022) también sugieren que desorientaciones de las redes cristalinas entre las partículas y los minerales encajantes no pueden ser indicativas de procesos de exsolución. Mas bien, dichas relaciones nanoestructurales sugieren que la formación de las (nano)-partículas de electrum fue previa a la precipitación de la pirrotina y de los diarseniuros. En consecuencia, el enriquecimiento de oro y plata de los depósitos de UM-VMS de Habana-Matanzas precede a la formación de los sulfuros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2019-105625RB-C21 del Ministerio de Ciencia e Innovación, así como al contrato predoctoral PRE2020-092140 del Ministerio de Ciencia e Innovación a DDC.

REFERENCIAS

- González-Jiménez, J.M., Piña, R., Kerestedjian, T.N., Gervilla, F., Borrajo, I., Farré-de-Pablo, J., Proenza, J.A., Tornos, F., Roqué, J., Nieto, F. (2021): Mechanisms for Pd-Au enrichment in porphyry-epithermal ores of the Elatsite deposit, Bulgaria. *J. Geochem. Explor.*, **220**, 106664. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106664.
- , Yesares, L., Piña, R., Sáez, R., Ruiz de Almodóvar, G., Nieto, F., Tenorio, S. (2022): Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.*, **145**, 104875. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2022.104875.
- Helmy, H.M., Balhaus, C., Fonseca, R.O.C., Wirth, R., Nagel, T., Tredoux, M. (2013): Noble metal nanoclusters and nanoparticles precede mineral formation in magmatic sulphide melts. *Nat. Commun.*, **4**, 2405. DOI: 10.1038/ncomms3405.
- Llanes-Castro, A.I. (2016): Constitución y génesis de las ofiolitas de la región de Habana-Matanzas. Tesis doctoral, Universidad de Pinar del Río, 250 p.
- Patten, C.G.C., Coltat, R., Junge, M., Peillod, A., Ulrich, M., Manatschal, G., Kolb, J. (2022): Ultramafic-hosted volcanogenic massive sulfide deposits: an overlooked sub-class of VMS deposits forming in complex tectonic environment. *Earth-Sci. Rev.*, **224**, 103891. DOI: 10.1016/j.earscirev.2021.103891.
- Wyckoff, R.W.G. (1963): *Crystal structures I*. Wiley, 83 p.

Potencial de acidificación y lixiviación de elementos traza en tecnosuelos contaminados con residuos mineros y metalúrgicos

Sandra Fernández Landero (1*), Juan Carlos Fernández Caliani (1), Inmaculada Giráldez Díaz (2), Emilio Morales Carrillo de Albornoz (2), Cinta Barba-Brioso (3), Isabel González Díez (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: Residuos mineros, Tecnosuelos, Metales pesados. **Key Words:** Mine wastes, Technosols, Heavy metals.

INTRODUCCIÓN

Las intensa actividad minero-metalúrgica desarrollada históricamente en la provincia de Huelva ha dejado tras de sí numerosos pasivos ambientales, como grandes volúmenes de residuos que se extienden a lo largo de más de 3.000 ha (Grande et al., 2014). Estos residuos son muy diversos en origen y naturaleza (estériles de mina, pirita cruda, cenizas de pirita, sulfuros lixiviados, escorias de fundición, etc.), y constituyen un riesgo permanente para los ecosistemas circundantes por su acidez y elevado contenido en metales y metaloides pesados (Romero et al., 2011; Cánovas et al., 2021). Los suelos afectados por los residuos y sus drenajes ácidos son relevantes porque podrían haber superado la carga crítica de acidez y capacidad amortiguadora de la contaminación (Fernández-Caliani et al., 2009). El objetivo del presente trabajo fue evaluar el potencial de generación de ácido y la capacidad de lixiviación de elementos traza en suelos contaminados con diversos tipos de residuos mineros y metalúrgicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco tipos de tecnosuelos contaminados con: escorias de cobre de la antigua fundición de Riotinto (ZA); sulfuros lixiviados en 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). Se tomaron cinco muestras superficiales (0-20 cm) en tres áreas diferentes de cada zona, y en total se analizaron 15 muestras compuestas. El análisis mineralógico se realizó por DRX y SEM-EDS. La caracterización geoquímica y edáfica incluyó la medida de la acidez activa (pH en agua) e intercambiable (pH en KCl 1M), del potencial redox (Eh), y del pH de oxidación (6 h con H₂O₂ a pH 5,5). El azufre total se determinó con un analizador elemental, y los contenidos de azufre pirítico (S_{pyr}) y de azufre sulfato (S_{sulf}) en los residuos resultantes de un ataque secuencial con 15 ml de HNO₃ 2N y 15 ml de HCl 4,8M (en ebullición 30 min). El potencial de acidificación (PA) se estimó a partir del contenido de S_{pyr}, asumiendo que cada mol de pirita oxidada produce 4 moles de H⁺. Las concentraciones de elementos traza en las muestras se analizaron por ICP-OES en la fracción <2 mm de los suelos, previa digestión multi-ácida. La movilidad de los metales se evaluó mediante ensayos de lixiviación conforme a la norma UNE-EN 12457-4 (2003), y su especiación química en los eluatos fue calculada con el programa de modelación CHEAQS Next 2020.2.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los tecnosuelos son ultra-ácidos y están sometidos a condiciones fuertemente oxidantes. Los tipos DR y LN contienen pirita con signos de disolución parcial; jarosita está presente en proporciones medias variables entre 10 y 30 %; y hematites y yeso son abundantes en algunas muestras de los tecnosuelos PH y DR, respectivamente. Se han detectado, además, fases accesorias portadoras de plomo (anglesita) y de cobre (cuprita). La composición mineralógica explica en gran medida las elevadas concentraciones totales de elementos traza, particularmente Cu (>5000 mg kg⁻¹ en ZA), Pb (>3000 mg kg⁻¹ en DR, ZA y LN), As (>3000 mg kg⁻¹ en ZA) y Zn (>2000 mg kg⁻¹ en ZA). Todos los tecnosuelos tienen potencial de acidificación (hasta un máximo de 3,58 molH⁺ kg⁻¹ en DR), salvo el tipo PH. Este tecnosuelo carece de pirita y,

pese a ello, mantiene el pH tamponado a 2,6 debido al control que ejercen en el sistema la hidrólisis y precipitación de compuestos de Fe. Las concentraciones de elementos traza solubilizados en el test de lixiviación fueron generalmente inferiores a 1 mg kg⁻¹, excepto Cu que fue lixiviado hasta 195 mg kg⁻¹ en ZA, Pb (hasta 63 mg kg⁻¹ en LN) y Zn (hasta 60 mg kg⁻¹ en DR). En términos relativos, los elementos más lábiles fueron Zn, con una fracción móvil hasta 15,6 %, Cd (hasta 8 %) y Cu (hasta 7,6 %). Los cálculos de especiación química sugieren que la mayor parte de los metales en disolución están en forma de complejos sulfatados y en menor proporción como iones libres, mientras que la especie dominante de arsénico es H₂(AsO₄). La modelización también predice sobresaturación con respecto anglesita y cuprita en algunas muestras. En conclusión, los suelos estudiados son fuentes secundarias de acidez y elementos potencialmente tóxicos que se liberan en diferentes proporciones, según el elemento considerado y el tipo de residuo contaminante.

Composición y propiedades	Mineralogía (orden de abundancia)	Eh (mV)	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	pH _{ox}	S _{sulf} (%)	S _{pyr} (%)	PA (molH ⁺ kg ⁻¹)	
DR	Jrs-Py-Gp-Qz-Mca-Hem-Kfs-Ang	704	2,3	2,2	2,1	6,78	5,72	3,58	
PH	Hem-Jrs-Qz-Mca-Kfs-Brt	750	2,6	2,7	2,5	2,66	n.d.	-	
ZA	Qz-Jrs-Mca-Kfs-Hem-Gp-Cpr-Brt	646	4,3	3,8	3,1	1,29	1,51	0,94	
LN	Qz-Jrs-Py-Mca-Kfs-Hem-Brt-Ang	703	2,7	2,6	1,8	0,85	1,82	1,14	
TH	Mca-Qz-Jrs-Kfs-Gp-Hem	706	3,1	2,9	2,5	1,47	0,59	0,37	
Concentración total (mg kg ⁻¹)		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
DR		1124	4,9	20	1480	7	>3000	8	924
PH		207	3,1	11	429	8	2913	13	347
ZA		>3000	11,2	102	>5000	65	>3000	26	2059
LN		1313	1,5	22	439	5	>3000	6	440
TH		684	0,5	97	607	22	1273	38	146
Concentración lixiviable (mg kg ⁻¹)									
DR		0,02	0,21	0,11	113	0,51	0,07	0,02	60,0
PH		0,04	0,17	0,03	22,8	0,11	9,90	0,01	11,8
ZA		0,39	0,19	0,02	195	0,49	0,26	0,02	12,0
LN		0,15	0,01	0,05	3,10	0,03	63,0	0,30	1,10
TH		0,01	0,04	0,25	39,5	1,65	0,19	0,00	22,7

Tabla 1. Valores medios de algunos parámetros físico-químicos de los suelos, de sus contenidos de azufre total (S_{tot}) y pirítico (S_{pyr}), del potencial de generación de ácido (PA) y de las concentraciones totales y lixiviables de elementos traza. Abreviaturas minerales según IMA-CNMNC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto P-18-TP-3503 cofinanciado por la Junta de Andalucía y la empresa Diseño de Soluciones Medioambientales (DSM).

REFERENCIAS

- Grande, J.A., Valente, T., De la Torre, M.L., Santisteban, M., Cerón, J.C., Pérez-Ostalé, E. (2014): Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. *Environ. Earth Sci.*, **71**, 2729-2738.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., Olías, M., Nieto, J.M., Pérez-López, R. (2021): Metal(loid) release from sulfide-rich wastes to the environment: The case of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **20**, 100240.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. (2009): Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut.*, **200**, 211-226.
- Romero, A., González, I., Galán, E., Fernández-Caliani, J.C. (2011): Caracterización y distribución espacial de las escombreras mineras de Riotinto: una base para valorar el potencial contaminante. *Macla*, **15**, 179-180.
- UNE-EN 12457-4 (2003). Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño).

Aproximación experimental a la formación de yacimientos de celestina: El efecto del bario

Pablo Forjanés (1*), José Manuel Astilleros García-Monge (1,2), Lurdes Fernández-Díaz (1,2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). 28040, Madrid (España)

* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Barita, Celestina, Yeso, Pasivación, Zonación Química, Reacción de Reemplazamiento Mineral. **Key Words:** Barite, Celestite, Gypsum, Passivation, Chemical Zoning, Mineral Replacement Reaction.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La celestina (SrSO_4) es el único mineral a partir del cual se obtiene estroncio. Aunque se trata de un mineral frecuente en secuencias sedimentarias, donde suele formarse durante la transformación diagenética del aragonito en calcita (Baker & Bloomer, 1988), es raro que forme yacimientos lo suficientemente grandes como para ser explotados. Los escasos yacimientos de celestina presentes en el registro geológico aparecen asociados a evaporitas costeras. Su formación se interpreta como el resultado de procesos de reemplazamiento de sulfatos cálcicos (formados por yeso y/o anhidrita) por interacción con salmueras muy ricas en Sr (Hanor, 2004). Este reemplazamiento se produciría a través de una reacción acoplada de disolución-cristalización. Para que esta reacción resulte en la formación de celestina, la salmuera implicada tiene que ser extremadamente rica en Sr y, además, tener una muy alta relación Sr/Ba que impida la formación de la mucho más insoluble barita (BaSO_4) (K_{ps} (barita) = $10^{-9.97}$; K_{ps} (celestina) = $10^{-6.63}$). La combinación de estas dos condiciones en una salmuera es un fenómeno muy raro en la naturaleza, lo que explica la escasez de yacimientos de celestina en el registro geológico. Con la intención de explorar qué mecanismo puede conducir a un progresivo aumento de la relación Sr/Ba de una salmuera que está en contacto con un depósito de sulfatos evaporíticos, hemos estudiado los procesos que tienen lugar durante de la interacción de cristales de yeso con soluciones acuosas cuyas relaciones Sr/Ba varían entre 1 y 50. Este estudio ha aportado, además, información sobre la reacción de reemplazamiento de yeso por celestina y sobre la influencia que ejerce la relación Sr/Ba en la fase fluida sobre la cinética de este reemplazamiento.

EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo experimentos de interacción de monocristales de yeso (tamizados y con un tamaño de 1 a 1,6 mm) con soluciones acuosas con diferentes relaciones Sr/Ba (Tabla 1). Los cristales de yeso se introdujeron en reactores de plástico con 1,5 ml de la solución acuosa y se dejaron reaccionar durante 1 ó 7 días a 25 °C. Una vez concluidos los experimentos, los cristales se lavaron cuidadosamente con agua miliQ y se dejaron secar durante 12 horas en una estufa a 40 °C. Las muestras se estudiaron con difracción de rayos X (XRD) y sus superficies se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM; JEOL JSM 6400) equipado con un espectrómetro EDX. Las muestras se embutieron también en resina Epoxy para hacer probetas pulidas en las que se estudió el avance de la reacción de reemplazamiento con SEM mediante electrones retrodispersados (BSE).

Solución	[Sr] _{aq} ppm	[Ba] _{aq} ppm	Sr/Ba	Solución	[Sr] _{aq} ppm	[Ba] _{aq} ppm	Sr/Ba
S1	50.000	-		S4	50.000	5.000	10
S2		50.000	1	S5		2.500	20
S3		10.000	5	S6		1.000	50

Tabla 1. Composición de las diferentes soluciones acuosas empleadas en los experimentos de reemplazamiento de monocristales de yeso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la interacción de cristales de yeso (Gy) con las soluciones acuosas que contienen Sr y Ba difieren significativamente dependiendo de la composición inicial del fluido. Cuando la interacción se produce con la solución S1, que no contiene Ba, los cristales de yeso son completamente reemplazados por celestina (Cl) tras 7 días de interacción, como evidencian los análisis de difracción de rayos X (Fig. 1a). El reemplazamiento del yeso

por celestina genera pseudomorfos formados por cristales de celestina dispuestos en capas concéntricas con abundante porosidad y un hueco central (Fig. 1b). Cuando la interacción tiene lugar con la solución S2 (Relación Sr/Ba = 1), tras 7 días de interacción, los cristales de yeso muestran un núcleo inalterado que aparece rodeado por una fina capa de barita (Brt; 20 μm) (Fig. 1a,c). La interacción con las soluciones S3 a S6 resulta en el reemplazamiento parcial del cristal de yeso. Conforme se incrementa la relación inicial Sr/Ba de la solución, los cristales reemplazados presentan un núcleo inalterado cada vez más pequeño y una capa reemplazada significativamente mayor. En todos estos casos, la capa reemplazada muestra un zonado mineralógico, definido por una fina subcapa externa de barita que rodea a una subcapa interna de celestina, tanto más espesa cuanto mayor es la relación Sr/Ba inicial del fluido (Fig. 1d).

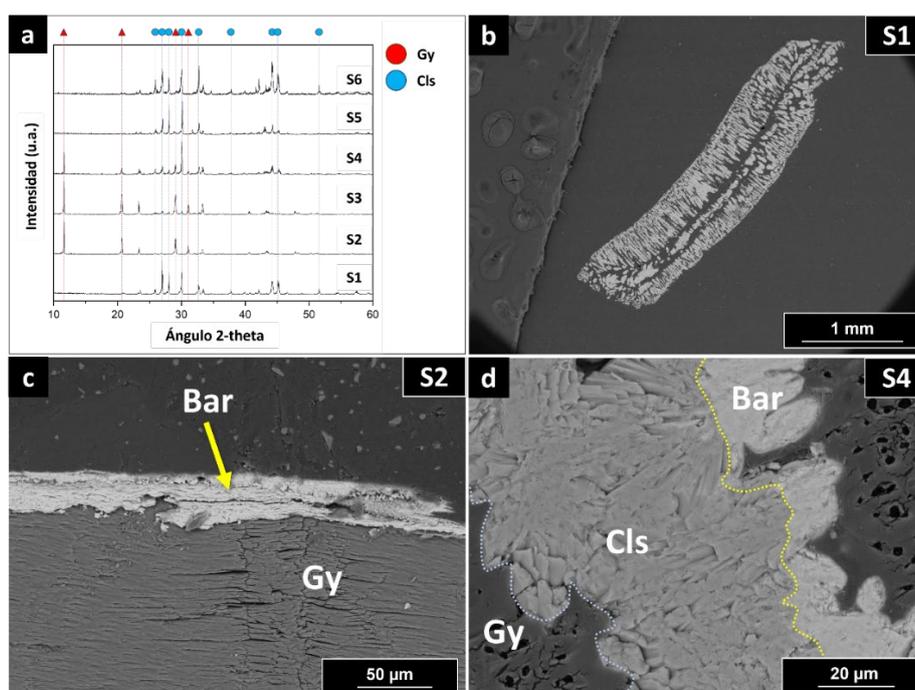


Fig 1. (a) DRX de los cristales de yeso tras 7 días de interacción con soluciones acuosas con diferentes relaciones Sr/Ba. (b) Pseudomorfo de celestina formado tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S1 durante 7 días. (c) Capa micrométrica de barita formada tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S2 durante 7 días. (d) Capa zonada de barita-celestina tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S4 durante 7 días.

Estas observaciones indican que la interacción de yeso con fluidos ricos en Sr y libres de Ba conduce al desarrollo de una reacción de acoplada disolución-cristalización que resulta en el reemplazamiento total del yeso por celestina. Cuando el fluido contiene, además, Ba, la cinética del reemplazamiento pasa a depender de la relación Sr/Ba. La cinética se ralentiza conforme disminuye el valor de esta relación. Además, la precipitación inicial de barita se revela como un mecanismo que conduce a un enriquecimiento relativo del fluido en Sr, lo que facilita la precipitación posterior de celestina. Por otro lado, en el caso de la interacción con fluidos con relaciones Sr/Ba muy bajas, la formación de capas cohesivas de barita resulta en la pasivación de las superficies de los cristales de yeso, lo que previene el posterior reemplazamiento de estos cristales por celestina. Una combinación de factores (diferencias entre los volúmenes molares de las fases primaria y secundaria(s), textura y porosidad de la capa reemplazada) explican las variaciones en la cinética de reemplazamiento.

REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS

- Baker, P. A., & Bloomer, S. H. (1988): The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**, 335-339. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90088-9.
- Hanor, J. S. (2004): A Model for the Origin of Large Carbonate- and Evaporite-Hosted Celestine (SrSO₄) Deposits. *J. Sediment. Res.*, **74**, 168-175. DOI: 10.1306/092203740168.

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

Posibilidades termocronológicas de gneises migmáticos en Prádena del Rincón (Madrid, Sistema Central)

Sonia García de Madinabeitia (1*), José Ignacio Gil Iburguchi (1), Aratz Beranoaguirre (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940, Leioa (España)

(2) Institute of Applied Geosciences, Karlsruhe Institute of Technology, 76131 Karlsruhe (Germany)

* corresponding author: sonia.gdm@ehu.es

Palabras Clave: Migmatita, Termocronología, Datación U-Pb. **Key Words:** Migmatite, Thermochronology, U-Pb dating.

INTRODUCCIÓN

La termocronología permite, mediante la aplicación conjunta e integrada de distintas técnicas analíticas sobre una adecuada selección de minerales o rocas, la descripción detallada de la evolución de las presiones, temperaturas y el tiempo de cada uno de los procesos participantes en el área estudiada (Reniers et al., 2018). En este trabajo se presentan los primeros datos obtenidos para unos leucogneises migmáticos supuestamente ortoderivados, situados en las inmediaciones de Prádena del Rincón en el Sistema Central, entre la Falla de Berzosa-Riaza y el macizo metamórfico de El Escorial-Villa del Prado, en la denominada Unidad Intermedia (Rubio Pascual, 2012).

PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA

Los gneises migmáticos estudiados presentan una estructura estromática con escasos movilizados leucocráticos conteniendo granates peritéticos, organizados coherentemente con la foliación principal (Fig. 1A-B). El mesosoma (Fig. 1A), volumétricamente la fracción más abundante, presenta una textura grano-lepidoblástica y está formado fundamentalmente por cuarzo (ca. 49 %) homogéneamente distribuido; feldespato potásico (ca. 25%) con frecuentes texturas peritéticas y maclado albíta-periclina; plagioclasa albítica (ca. 12 %) composicionalmente homogénea ($X_{Ab}=0,95$); moscovita (ca. 10 %) pobre en celadonita y contenido moderado de paragonita ($Si_{3,15}$, $X_K=0,9$) y biotita marrón (ca. 3 %) fuertemente pleocroica, rica en Ti y sobre todo en Fe ($TiO_2=1,85\%$, $X_{Fe}=0,92$). Además, es reseñable la presencia de sillimanita, abundantes apatitos relativamente grandes (ca. 100 μm), escasos circones de pequeño tamaño (ca. 10-20 μm) y anecdótica la presencia de pirita y titanita.

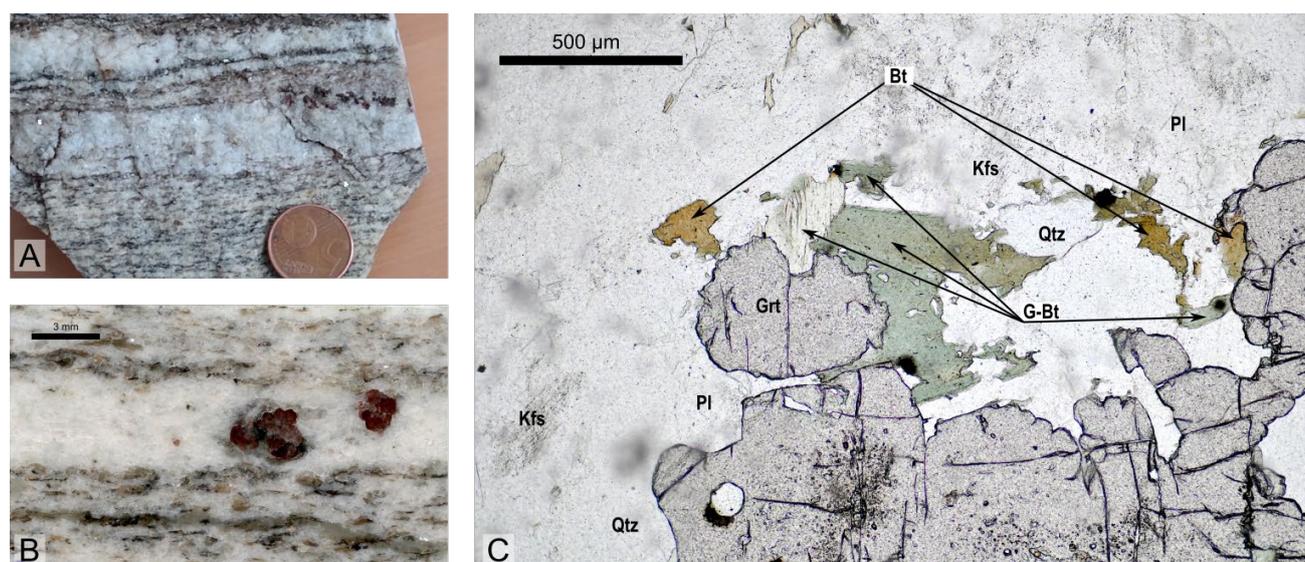


Fig 1. A: Aspecto general del gneis migmático de Prádena del Rincón. B: Detalle de la muestra con presencia de granate peritético en los niveles de leucosoma. C: Imagen de microscopio petrográfico alrededor de uno de los granates en el leucosoma mostrando la biotita verde y la biotita marrón.

La paragénesis del leucosoma presenta algunas diferencias significativas (Fig. 1B-C) tales como: (1) la presencia de granates, idiomorfos o subidiomorfos de hasta 2 cm de tamaño con un núcleo más rico en Mn ($\text{Alm}_{81}\text{Sp}_{15}\text{Prp}_1\text{Grs}_2\text{Adr}_1$), numerosas inclusiones de pequeño tamaño y un borde más férrico ($\text{Alm}_{86}\text{Sp}_{12}\text{Prp}_1\text{Grs}_0\text{Adr}_1$) de aspecto más limpio y signos de reabsorción; y (2) la presencia, junto con biotita marrón, de biotita verde fuertemente pleocroica (Fig. 1C), más abundante en torno a los cristales de granate y con una composición promedio muy pobre en Ti ($\text{Ti}=0.004$ apfu) y más rica en Fe ($\text{X}_{\text{Fe}}=0.96$) que la biotita marrón.

DATACIONES U-Pb

La mineralogía descrita en las muestras estudiadas la convierte en una candidata idónea para la realización de un estudio termocronológico mediante la datación de diversas especies minerales mediante la aplicación del sistema U-Pb por ablación láser (Millonig et al., 2020; Reniers et al., 2018). Se han realizado 10 análisis isotópicos de U-Pb en diferentes cristales de apatito cuyos resultados definen una línea en el diagrama Tera-Wasserburg; la intersección inferior con la línea de concordia proporciona una edad de 270 ± 5 Ma (Fig. 2).

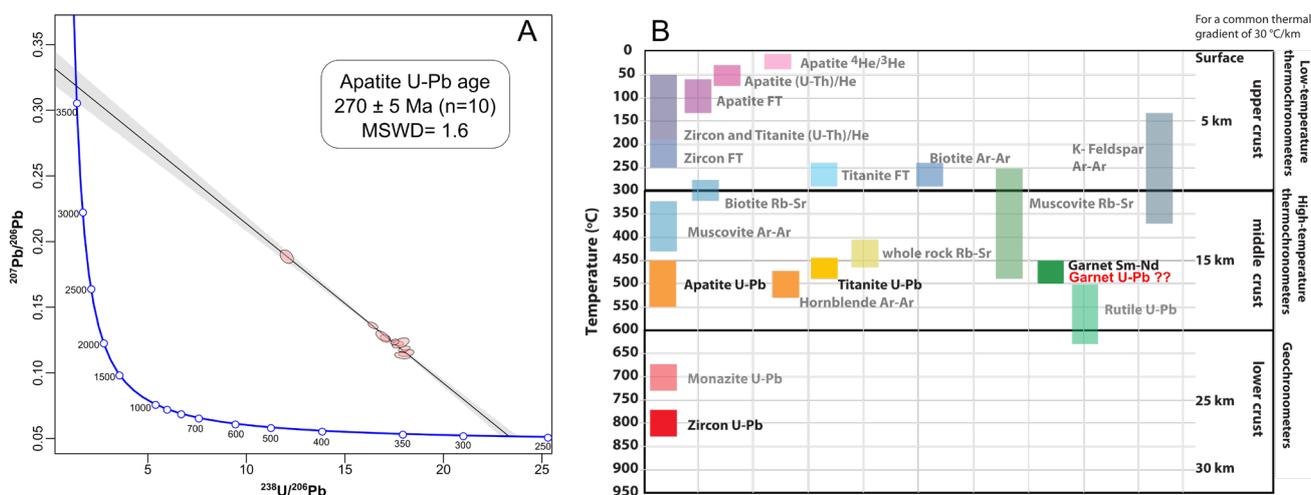


Fig 2. A: Resultados U-Pb obtenidos en apatitos representados en el diagrama TW (Tera & Wasserburg, 1972). B: Relación entre los métodos termocronológicos más habituales y las temperaturas/profundidades correspondientes. Los métodos en negrita se consideran aplicables a los gneises estudiados. Modificado de Bernet et al., 2019.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los gneises migmáticos de Prádena del Rincón reflejan el metamorfismo descrito para el W de la Falla de Berzosa, especialmente los estadios correspondientes a los últimos eventos metamórficos: estadio M₃ en condiciones de bajas presiones y elevadas temperaturas (< 5 kbar, > 700 °C, termobarometría convencional) que permitió la formación de leucosomas con granates peritéticos ricos en Fe-Mn, y estadio M₄, de retrogresión asociada a estructuras extensionales, en condiciones de menor P y T. La edad preliminar U-Pb obtenida para los apatitos reflejaría que hace 270 ± 5 Ma estos materiales habrían estado sometidos a temperaturas entre 550 y 450 °C, lo que concuerda adecuadamente con la edad asumida para el fin del metamorfismo M₄ (Rubio Pascual, 2012).

REFERENCIAS

- Bernet, M., Piraquive, A., Urueña, C., López-Isaza, J.A., Bermúdez, M.A., Zuluaga, C., Amaya, S., Villamizar, N. (2019): Multidisciplinary petro-geo-thermochronological approach to ore deposit exploration. *Ore Geol. Rev.*, **112**, 103017. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103017.
- Millonig, L.J., Albert, R., Gerdes, A., Avigad, D., Dietsch, C. (2020): Exploring laser ablation U-Pb dating of regional metamorphic garnet – The Straits Schist, Connecticut, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **552**, 116589. DOI: 10.1016/j.epsl.2020.116589.
- Reniers, P.W., Carlson, R.W., Renne, P.R., Cooper, K.M., Granger, D.E., McLean, N.M., Schoene, B. (2018): Geochronology and thermochronology. *American Geophysical Union (AGU)*, 492 p.
- Rubio Pascual, F.J., (2012): Evolución Tectonotermal Varisca del Sistema Central en Somosierra-Honrubia. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 360 p.
- Tera, F. & Wasserburg, G.J., (1972): U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 281–304. DOI: 10.1016/0012-821X(72)90128-8.

Mineralogía de arcillas en horizontes argílicos en la comarca de la Ribera en Valencia

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

(1) Departamento de Biología Vegetal, UD. Edafología. Universitat de Valencia, Andrés Estellés s/n, 46100 Burjasot, Valencia (España)

(2) Departamento de Producción Vegetal. Universitat Politècnica de València, Cami de Vera s/n, 46023 Valencia (España)

* corresponding author: asoriano@prv.upv.es

Palabras Clave: Horizontes argílicos, Mineralogía de arcillas, Geomorfología. **Key Words:** Argillic horizon, Clay mineralogy, Geomorphology.

INTRODUCCIÓN

Se realiza un estudio de la mineralogía de arcillas en horizontes argílicos sobre distinta geomorfología en zonas de la comarca de la Ribera Alta en Valencia. Los diferentes materiales geológicos y la topografía originan la formación de suelos diversos con horizontes argílicos. Estos condicionantes determinan la existencia de minerales de la arcilla predominantes como ilita y caolinita. La meteorización de los materiales y los procesos de edafogénesis en unas condiciones climáticas de humedad y temperatura producen la formación de horizontes argílicos en suelos denominados Luvisoles crómicos, cuyos minerales principales van acompañados por interestratificados de ilita y esmectita. Se comentan los aspectos relativos a la génesis de estos suelos.

MÉTODOS

Se estudian tres perfiles de suelos en la zona de estudio dos de ellos se desarrollan en una zona sobre materiales calizos consolidados en la sierra de Corbera que se levanta sobre los sedimentos de Xúquer y el tercero en el valle de la Valldigna. La sierra de Corbera está emplazada en el sureste de la provincia de Valencia formada por materiales Jurásicos que pertenece al núcleo meridional del Sistema Ibérico levantino, con sierras como la de Corbera, Agulles y Montduber (Flügel, 2010). En ellas intervienen los plegamientos subbéticos que se alinean desde Andalucía en dirección al mediterráneo formando cumbres agudas y espinadas frente al Pla de Corbera, donde aparece una gran sima producida por la fractura de la ladera del monte ocurrida según narra Cabanilles en 1783 tras unas intensas lluvias ocasionadas por la existencia de capas de calizas permeables y posiblemente arcillas expandibles (IGME; 1982).

De los perfiles de suelos en la zona de estudio (Fig. 1), dos de ellos se desarrollan sobre materiales calizos localizados en distintas posiciones topográficas, desde la zona alta de la ladera en exposición E, zona media en exposición N-E y zona baja en orientación S-W, este último desarrollado sobre materiales sedimentarios en el fondo de valle (IGME, 1982).

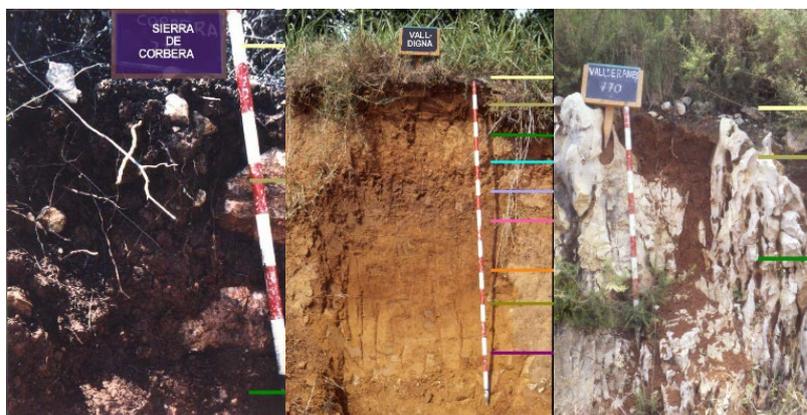


Fig 1. Perfiles tipo Luvisol en la zona de estudio de Alzira.

Se determina la clase textural de los horizontes de los suelos (método de la pipeta de Robinson), materia orgánica y sus fracciones, pH y CE, carbonatos, CIC (MAPA, 1988) y mineralogía de la fracción arcilla por difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes indicados por Martín-Pozas et al. (1969). Se utilizó un difractómetro de rayos X tipo Diano, XRD 8000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sobre los materiales calizos se originan suelos de textura fina, con predominio de minerales de arcillas 1.1 y en ocasiones con arcillas expandibles y con minerales acompañantes como la calcita, cuarzo y feldespatos (Tabla 1) que originan los suelos rojos mediterráneos clásicos o “terras rossas” de mayor o menor espesor entre las grietas de las calizas. Presenta alto contenido de arcilla en el horizonte Bt descarbonatado, que descansa sobre la roca caliza (Soriano, 1988). Con pH neutro y alto valor de CIC, mientras que el horizonte Ah pose una textura más arenosa y elevado contenido de materia orgánica (García-España et al., 2019).

El segundo perfil clasificado como Luvisol crómico presenta alto contenido de materia orgánica en el horizonte superficial Ah, con textura franca y con un horizonte Bt de escaso espesor.

En los rellenos calcáreos de los valles como el de la Valldigna abundan los depósitos de arcillas rojas enterrados sobre materiales más gruesos cuya mineralogía se compone de arcillas caolínicas y se encuentran erosionados por meteorización (Flügel, 2010). Sobre estos materiales se desarrollan Luvisoles cálcicos de elevado espesor con un perfil formado por un horizonte superficial mineral del tipo Ap, y un horizonte subsuperficial argílico descarbonatado enterrado procedente de un suelo anterior sobre varias capas de horizontes de suelos (2Bt) con dominancia de minerales de arcillas 1.1.

<i>Horizonte</i>	<i>E</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>Interestratificados Iilita-esmectita</i>
<i>Luvisol cálcico</i>	-	+++	++	-
<i>Luvisol crómico</i>	++	+++	++	++

Tabla 1. Comparación de la mineralogía de los horizontes Bt de los perfiles de suelos. E: esmectita; I: iilita, K: caolinita.

CONCLUSIONES

Los materiales y topografía originan formas geomorfológicas diversas (pie de monte, rellenos de valle, abanicos aluviales, etc.) que originan diversas secuencias de suelos con diferenciación mineralógica en los horizontes argílicos. Y aunque los minerales mayoritarios de la fracción arcilla en ambos casos son iilita y caolinita, en el horizonte Bt del luvisol crómico aparecen esmectitas, indicando un diferente proceso de formación, con una recarbonatación secundaria del horizonte argílico.

REFERENCIAS

- F.A.O. (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. **84**. ISSS-AISS-IBG. ISRIC, 88 p.
- García-España, L., Soriano, M. D., Boluda, R., Salvador, P., Pons, V. (2019): Propiedades y características mineralógicas de los suelos tipo en zonas vitícolas valencianas. *Macla*, **24**, 116-117.
- Flügel, E. (2010): *Microfacies of Carbonate Rocks*, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin, Germany. 976 p.
- IGME (1964): *Geología de la hoja de Alicante*. Madrid.
- MAPA (1988): *Métodos Oficiales de Análisis*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. 132 p.
- Martín-Pozas, J.M., Martín-Vivaldi, J.L., Rodríguez-Gallego, M. (1969): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. *Real Sociedad Española Serie B.L.V.*, 109-112.
- Soriano, MD. (1988): *Estudio de los Luvisoles desarrollados sobre materiales calizos en la provincia de Valencia*. Universitat de València. Tesis Doctoral, 325 p.

VNIR-SWIR spectroscopic study of samples from the sepiolite-palygorskite polysomatic series

Javier García-Rivas (1*), Emilia García-Romero (1,2), Ángel Santamaría-López (3), Mercedes Suárez (3)

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

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

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

* corresponding author: javier.garcia.rivas@ucm.es

Palabras Clave: Sepiolita, Palygorskita, Espectroscopía VNIR-SWIR. **Key Words:** Sepiolite, Palygorskite, VNIR-SWIR spectroscopy.

INTRODUCTION

In recent years there has been an increasing interest in the use of the VNIR-SWIR reflectance spectroscopy (350–2500 nm) techniques as tools for studying samples containing different mineralogy and coming from different environments due to the increasing availability of high resolution portable equipments that can be used both in the laboratory and in the field. VNIR-SWIR spectroscopy is, precisely, used to distinguish clay minerals, since in this wavelength range the absorption features are originated by the vibration of the water molecules and of the OH⁻ groups bonded with different octahedral cations. However, there are several difficulties discriminating between certain clay minerals and quantifying them through VNIR-SWIR spectroscopy (Cuadros et al., 2019), because they present a chemical, structural and textural complexity, among other variables, that deeply influence the spectra of samples. In this work, a first approach at the identification of different terms of the continuous polysomatic sepiolite-palygorskite series through VNIR-SWIR spectroscopy has been performed.

MATERIALS AND METHODOLOGY

For this work, 32 samples of high purity from different locations have been studied. These samples represent different terms of the sepiolite-palygorskite continuous polysomatic series, ranging from pure sepiolite, Al-sepiolite, Mg-palygorskite and to pure palygorskite, and they have been previously identified and classified according to their crystal-chemistry obtained by using analytical electron microscopy (AEM) in transmission electron microscopy (TEM). The VNIR-SWIR spectra were acquired using an ASD FieldSpec 4 Standard-Res spectroradiometer at the laboratory. The spectroscopic data was treated using software ASD ViewSpecPro. The statistical treatment was performed using software packages SPSS and Past.

RESULTS AND DISCUSSION

The VNIR-SWIR spectra of the samples apparently helps clearly identify the samples as sepiolites and palygorskites. The differences are located in the IR region. The samples that correspond to the sepiolite extreme term, as shown in figure 1a, are characterized by a doublet of absorption bands at 1388 and 1415 nm, whose origin are the vibrations of the OH⁻ groups, and an absorption band at 1910 nm, originated by the vibrations of water related to their structures. At 2311 nm they exhibit another absorption band due to the Mg-OH vibrations. In the case of palygorskite samples, they present the characteristic absorption bands at 1415 nm and 1910 nm and another at ~2207 nm due to the Al-OH vibrations. In intermediate terms, such as sample E9, which is an Al-sepiolite, and sample E10, a Mg-palygorskite, it is possible to observe the coexistence of the features at 2207 and 2311 nm. These features are better seen at the second derivative of the spectra.

Although apparently samples closer to the palygorskite or sepiolite extremes can be easily discriminated, if a multivariate clustering of full spectra is performed, samples identified as different minerals fall together. Using the second derivative of the spectra, which performs a normalization of the spectra and avoids the influence of the global reflectance, samples are much better classified, although there are still some samples which are mixed. This

is most likely caused because they are intermediate terms of the continuous polysomatic series and show both absorption feature corresponding to Al-OH and Mg-OH vibrations. An example of this is sample E10 (Fig. 1), which was clearly identified as palygorskite in XRD but shows both features with an intermediate spectrum.

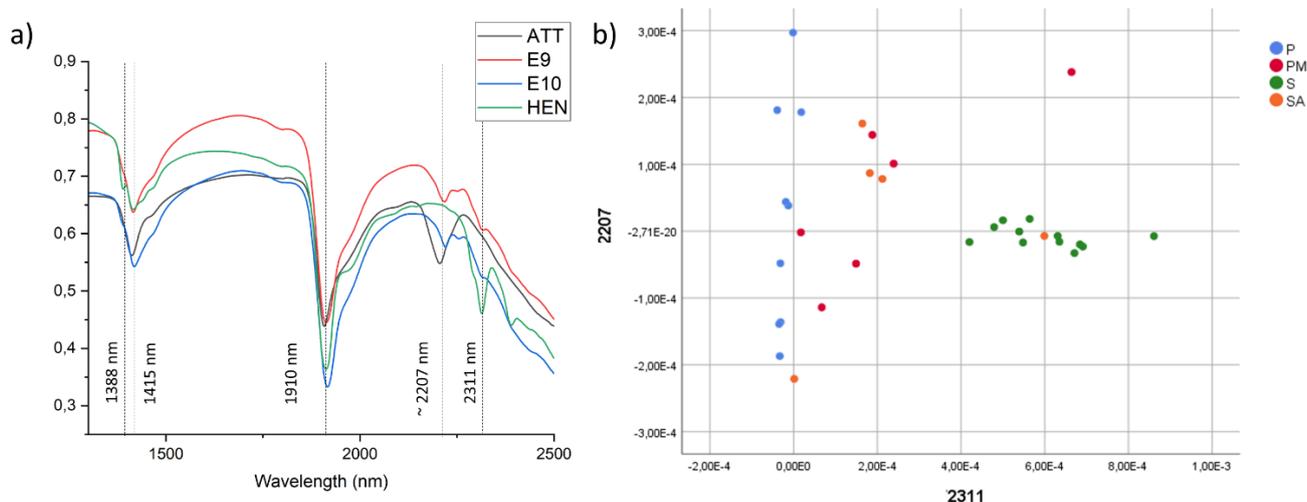


Fig 1. a) Spectra of samples ATT (palygorskite), E10 (Mg-palygorskite), E9 (Al-sepiolite) and HEN (sepiolite). b) Plotting of the relative intensities from the second derivative of the absorption features at 2207 nm vs 2311 nm. P: palygorskite; PM: Mg-palygorskite; S: sepiolite; SA: Al-sepiolite.

When plotting the relative intensities obtained at the second derivative of these two characteristic features of both sepiolite and palygorskite, using the crystal chemical data and classifying the samples as pure palygorskites, sepiolites and intermediate terms, it is possible to observe a good grouping of the samples. Pure palygorskites fall along a well-defined line where the relative intensity of the feature at 2311 nm is zero or close to that value (Fig. 1b). In intermediate terms of the continuous polysomatic series, the relative intensity of this feature tends to progressively increase, until reaching their maximum for pure sepiolite terms. It must be pointed out that in the case of sepiolite both absorption features are always present.

CONCLUSIONS

The experimental data allows us to determine that there are differences between the intermediate terms of the sepiolite-palygorskite polysomatic series. Considering that the vibrations of the bonds originate in the polysome, this technique does not allow to discriminate if the spectrum corresponds to an intermediate mineral or to a mixture of two extreme terms, therefore the comparison between a spectrum of a natural sample and a set of artificial and progressive mixtures of two extreme minerals would allow to quantify the percentage of polysomes that a particular intermediate sample contains by comparison.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support of the SA0107P20 (Consejería de Educación, Junta de Castilla y León, Spain) project.

REFERENCES

Cuadros, J., Mavris, C., Michalski, J.R., Nieto, J.M., Bishop, J.L., Fiore, S. (2019): Abundance and composition of kaolinite on Mars: Information from NIR spectra of rocks from acid-alteration environments, Riotinto, SE Spain. *Icarus*, **330**, 30–41. DOI: 10.1016/j.icarus.2019.04.027.

Estudio de la microfracturación del basalto de Miraflores (Panamá)

Emilia García-Romero (1,2*), Fátima Linares (3), Mariano Yenes (4), José Nespereira (4), Mercedes Suárez (4)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis 12, 28040 Madrid (España)

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

(3) Unidad de Microtomografía de Rayos X, Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada. Paseo Profesor Juan Osorio s/n. 18071, Granada (España)

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

* corresponding author: mromero@ucm.es

Palabras Clave: Basalto, Microfracturas, Esmectitas, Microscopía electrónica de barrido, Microtomografía de rayos-X. **Key Words:** Basalt, Microcracks, Smectites, Scanning electron microscopy, X-ray microtomography.

INTRODUCCIÓN

El basalto es una roca frecuentemente utilizada en construcción, principalmente para la producción de áridos. Su utilización está relacionada con sus propiedades físicas, principalmente con su buena resistencia mecánica, dureza, durabilidad y estabilidad química, propiedades que dependen a su vez de su composición química y mineralógica, así como de su microestructura y del grado de alteración.

En este trabajo se estudia el basalto de Miraflores, el cual fue utilizado para la obtención de áridos y arenas para la fabricación de hormigón en la construcción del tercer grupo de esclusas del Canal de Panamá. Durante ese proceso de fabricación se observó un rápido proceso de deterioro del basalto, con pérdida de sus propiedades físicas, que dio lugar a la generación de enormes cantidades de finos y a la consecuente pérdida de importantes cantidades de material forzando, además, a la explotación de nuevas canteras y a la modificación de la planta de tratamiento. Todo ello tuvo como consecuencia la generación de elevados sobrecostes que aún hoy son motivo de disputa legal entre las partes implicadas. La causa de tal deterioro de un basalto aparentemente "sano" está relacionada con la presencia de esmectitas en una densa red espacialmente interconectadas (Suárez et al., 2021). El objetivo de este trabajo es el estudio comparativo de la microfracturación del basalto de Miraflores en relación con el grado de alteración que presenta este basalto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado tres muestras, representativas de los distintos grados de alteración del basalto de Miraflores (García-Romero & Suárez, 2021). La muestra con muy bajo grado de alteración (CES1A) corresponde a la cantera de Cerro Escobar, la de mayor alteración a la cantera de Sosa (SOS1A) y la intermedia a la cantera de Aguadulce (AHQ3B) (Fig. 1a). Las muestras fueron estudiadas mediante microscopía óptica polarizada (MOP), microscopía electrónica de barrido (SEM), y microtomografía de rayos-X (MTX).

En el estudio mediante MTX, además de las muestras naturales se estudiaron muestras tratadas con etilenglicol, con tres ciclos de inmersión en el alcohol durante 8 horas y secado en estufa a 60°C durante otras 16 horas, denominándose las muestras así tratadas CES1A-EG, SOS1A-EG y AHQ3B-EG. La duración de los ciclos con etilenglicol se limitó a tres días ya que al cabo de este tiempo las muestras AHQ3B y SOS1A eran fácilmente deleznablez perdiendo sus propiedades mecánicas (Fig. 1b).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El denominado basalto de Miraflores, de acuerdo a la composición mineralógica y la textura observada mediante microscopía óptica es un microgabro. Está formado por plagioclasas (oligoclasa - bitownita), piroxenos (augita) y menores cantidades de olivino, titanomagnetita y apatito como minerales primarios, junto con pequeñas cantidades de vidrio. La clasificación por su composición química varía entre andesita basáltica y basalto de

naturaleza toleítica. Presenta un grado de alteración variable que se manifiesta por la presencia de esmectitas observables mediante SEM (beidellitas ricas en Fe) que aparecen sobre la superficie de los cristales de plagioclasa y piroxeno, en las alteraciones de los olivinos (idingsita) y del vidrio (palagonita) y rellenando la red de microfracturas (García-Romero & Suárez, 2021).

El estudio microestructural realizado mediante microtomografía de rayos-X posibilita la observación de la red tridimensional de microfracturas, si bien las nanofracturas observadas mediante SEM quedan por debajo del límite de detección del equipo utilizado. Los resultados obtenidos a partir del análisis de los datos de MTX muestran el aumento de la porosidad de la roca con el aumento del grado de alteración de la misma, así como el incremento en cada par de muestras (natural y tratada con etilenglicol) con los tres ciclos de tratamiento (Fig. 1c). El aumento de la porosidad tras los ciclos es especialmente significativo en la muestra SOS1A-EG, la muestra con mayor grado de alteración. Las imágenes tridimensionales obtenidas por MTX permiten ver la alta conectividad de la red de microfracturas y la apertura de las mismas con el tratamiento.

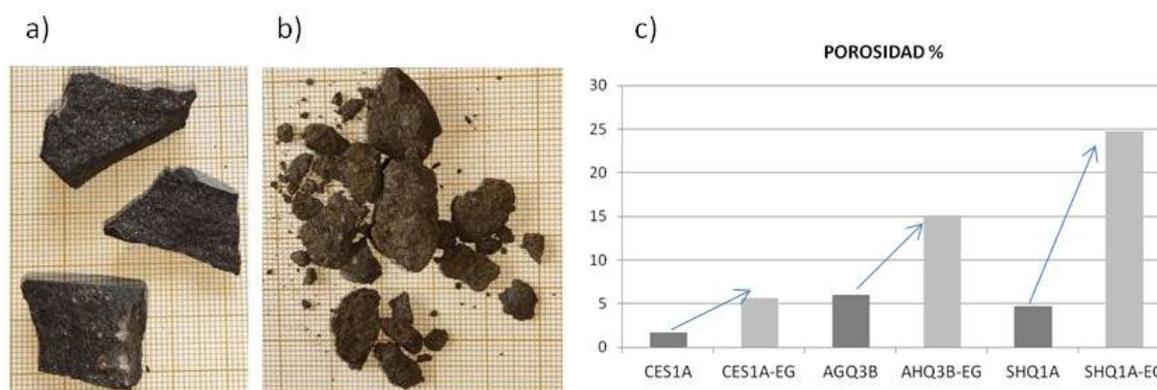


Fig 1. a) Fragmentos de la muestra AHQ-3A, b) fragmentos de la muestra AHQ3B-EG, donde se aprecia el alto grado de fragmentación, redondeamiento y arenización, c) porosidad determinada mediante MTX.

CONCLUSIONES

La porosidad de las rocas está relacionada con la alteración de las mismas. La presencia de las esmectitas como relleno de todas las micro y nanofracturas facilita el acceso del etilenglicol al interior de las muestras. El proceso de hinchamiento y contracción de las esmectitas con los tres ciclos de inmersión en etilenglicol y secado reproduce lo sucedido durante el acopio y manipulación de los áridos durante la fabricación del hormigón. Las esmectitas de la roca bajo el clima panameño, con importantes oscilaciones de humedad a lo largo del día, sufrieron procesos cíclicos de hinchamiento y contracción como los reproducidos en el laboratorio, dando lugar a la pérdida de las buenas propiedades mecánicas de la roca.

REFERENCIAS

- García-Romero, E. & Suárez, M. (2021): The alteration of Miraflores Basalt (Panama): Mineralogical and textural evolution. *App. Clay Sci.*, **205**, 106036. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106036.
- Suárez, M., García Romero, E., Baz, A., Pérez, R. (2021): Smectites: the key to the cost overruns in the construction of the third set of locks of the Panama Canal. *Engineer. Geol.*, **284**, 106036. DOI: 10.1016/j.enggeo.2021.106036.

¿Qué es la dickita?

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

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

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

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

* corresponding author: andrea_gar@usal.es

Palabras Clave: Dickita, Polítipismo, Difracción de rayos-X. **Key Words:** Dickite, Polytypism, X-ray diffraction.

INTRODUCCIÓN

La dickita es un mineral que forma parte del grupo de la caolinita en el que se incluyen caolinita, dickita, nacrita, así como halloisita. Los tres primeros se caracterizan por presentar una estructura basada en el apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas que, a su vez, están definidas por planos de iones de oxígeno y grupos OH⁻ dando lugar a estructuras planares (Guggenheim et al., 2006). Hasta ahora, el politipismo en los minerales del grupo de la caolinita se ha explicado a través de modelos basados en la combinación de varios defectos, como la rotación (120°), la traslación de láminas (+b/3) y el consiguiente desplazamiento de las posiciones vacantes en la secuencia de apilamiento (Plançon et al., 1989). A pesar de existir un cierto número de investigaciones sobre la estructura de la dickita y la nacrita, aún existen interrogantes sin resolver debido a que no hay acuerdo sobre la estructura de estos politipos. Los métodos utilizados habitualmente en la caracterización de minerales arcillosos, es decir, la identificación por difracción de rayos-X, presentan inconvenientes a la hora de distinguir dickita y nacrita. Los perfiles de difracción de rayos-X de caolinita son fáciles de comparar en términos de cristalinidad y similitud, así como en la asignación de reflexiones diagnóstico, no ocurriendo lo mismo con los otros polimorfos planares. El objetivo de esta investigación es poner de manifiesto la variabilidad existente entre distintos polimorfos del grupo de la caolinita mediante difracción de rayos-X y la dificultad de asignar algunas muestras a uno u otro politipo.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

El trabajo se llevó a cabo gracias a la aportación de muestras procedentes de las colecciones pertenecientes a la Universidad Complutense de Madrid y a la Universidad de Málaga. Se seleccionaron 5 muestras de alta pureza, identificadas previamente como dickita: DI20, DMEX, C6, C8 y RF-16-55, con el objetivo de realizar una caracterización de detalle y se compararon con la muestra de caolinita Ka1b. El estudio mineralógico se realizó mediante difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo cristalino BRUKER D8 ADVANCE ECO con configuración theta-2theta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos-X indican que las muestras DI20, DMEX, C6, C8 y RF-16-55 han sido identificadas como dickita mediante la reflexión basal 001 localizada en 7,16 Å, característica de este mineral (Bailey, 1963). Sus patrones de difracción corresponden claramente a minerales del grupo de la caolinita, pero no se pueden identificar como caolinita aproximándose más a los patrones de la dickita. No obstante, hay que destacar que cada difractograma es diferente entre sí, en términos no sólo de intensidades relativas sino de espaciados en algunas reflexiones y de la presencia o ausencia de las mismas, de modo que en ocasiones no comparten todas las posibles reflexiones diagnóstico de dickita. Aunque, como se ha dicho, los difractogramas difieren entre sí, la morfología de dichos difractogramas permite hacer tres grupos: 1) muestras D.MEX y DI20, 2) muestras C6 y RF-16-55 y 3) muestra C8. Por otra parte, las 5 muestras estudiadas presentan elevada cristalinidad, como se observa en la Figura 1. En la región entre 19°-24°2θ (Fig. 1a) se puede observar que todas presentan reflexiones en posiciones similares a la caolinita (4,44 Å, 4,46 Å, 4,26 Å, 4,12 Å, 3,95 Å y 3,79 Å). Sin embargo, es la región comprendida entre 35°-40°2θ la que permite asignar reflexiones diagnóstico en dickita, no encontrados en caolinita, como es la reflexión localizada en 2,32 Å (Figura 1b) si bien también se pueden observar reflexiones que están directamente asociadas con caolinita. Además, en los difractogramas de las muestras DMEX y C8 se puede deducir que podrían presentar

un dominio de caolinita-dickita ya que es posible observar dos reflexiones en la región $2\theta \approx 38^\circ$, una correspondiente y discriminatoria de dickita ($d=2,32 \text{ \AA}$) y otra a caolinita ($d=2,29 \text{ \AA}$) (Fig. 1b). Es importante señalar que no se puede saber si se trata de una mezcla discreta de los dos minerales o si existen dominios de difracción de las dos fases.

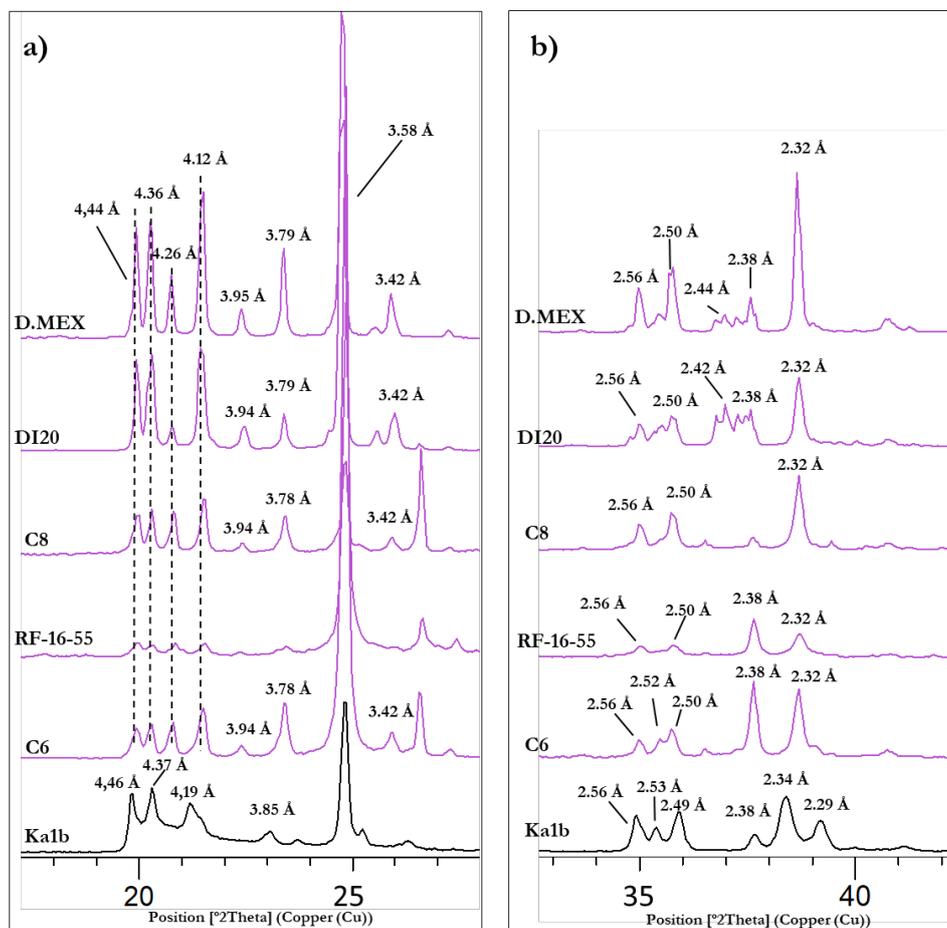


Fig 1. Difractogramas de las dickitas estudiadas y comparación con caolinita. a) Región comprendida entre 20-24 $^{\circ}2\theta$. b) Región comprendida entre 34-39 $^{\circ}2\theta$.

CONCLUSIONES

En difracción de rayos-X se han localizado picos diagnóstico que se asocian inicialmente a dickita y difieren de los de su polimorfo caolinita. Las muestras estudiadas presentan tres patrones de difracción diferentes, lo que quiere decir que corresponden a tres estructuras diferentes, bien por el tipo de apilamiento o por el orden de las vacantes octaédricas. En cualquier caso, parecen apuntar a mayor complejidad en el politipismo de los minerales del grupo de la caolinita que quizás pueda, por otra parte, explicar la falta de acuerdo en los estudios estructurales publicados.

REFERENCIAS

- Bailey, S.W. (1963): Polymorphism of the kaolin minerals. *Amer. Mineral.*, **48**, 1196–1209.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006): Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: Report of the association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.*, **54**, 761–772. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540610.
- Plançon, A., Giese, R.F., Snyder, R., Drits, V.A., Bookin, A.S. (1989): Stacking faults in the kaolin-group minerals: Defect structures of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, **37**, 203–210.

Electrically conductive carbon–sepiolite nanocomposites from citrus wastes

Marwa Gatrouni (1,2*), Margarita Darder (1), Pilar Aranda (1)

(1) Materials Science Institute of Madrid (ICMM), CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (Spain)

(2) The Research Laboratory of Environmental Science and Technology. High Institute of Environmental Science and Technology of Borj Cedria (HIEST), Borj Cedria Technopark, BP 1003 Hammam Lif, 2050 (Tunisia)

* corresponding author: gatrouni.maroua.tunisienne@gmail.com

Palabras Clave: Sepiolita, Pectina, Residuos de cítricos, Nanocomposites conductores. **Key Words:** Sepiolite, Pectin, Citrus wastes, Conducting nanocomposites.

INTRODUCTION

Amongst the many known adsorbents of pollutants in water, clay minerals are very attractive alternatives due to their low cost and worldwide presence (Awad et al., 2019). In spite of their hydrophilic nature, clay minerals can be modified to be employed as alternative to carbonaceous materials and biochars in the adsorption of a large variety of organic compounds, including polycyclic aromatic hydrocarbons (Lamichhane et al., 2016). A way to valorize wastes is to use them in combination with clay minerals to produce composite biochars from diverse type of wastes, which frequently offer improved adsorption properties (Sizmur et al., 2017). Clay minerals, such as sepiolite, and other silica-based substrates have been also combined with certain organic species, for instance sucrose, to produce electrically conducting composites due to the formation of graphene-like materials (Ruiz-Hitzky et al., 2011). Amongst other applications, some of these materials have been evaluated as adsorbents of organic pollutants that can be electrically regenerated (Canencia et al., 2015). In this context, we are now exploring the viability of using citrus wastes in combination with sepiolite to produce electrically conducting carbon-clay composites to produce effective and reusable adsorbents for the removal of organic pollutants in water.

EXPERIMENTAL

Sepiolite from Vallecas-Vicálvaro (Spain) was supplied by Tolsa SA (Pangel® S9) and pectin from citrus peel was obtained from SIGMA. Citrus waste was collected from the dump in Tunisia, dried in open air, then in oven at 105°C for 12 hours and then crushed and sieved (150 µm). Carbon-sepiolite nanocomposites were prepared from starting physical mixtures of citrus waste powder, pectin and sepiolite (mixtures were prepared with variable relative content in each component). The mixtures were shaped as compact cylinders and heated at 700 °C under N₂ flux for 2 h to obtain carbon-sepiolite nanocomposite foams (Fig. 1A).

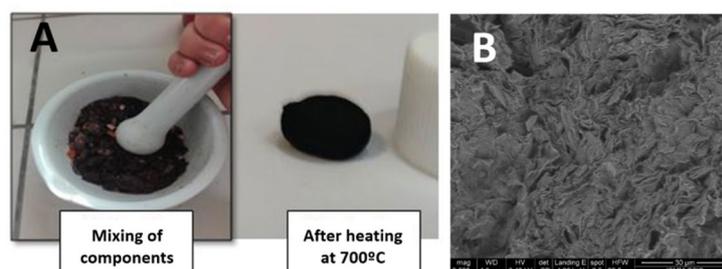


Fig 1. A. Preparation of carbon-sepiolite nanocomposites; B. FESEM image of carbon-sepiolite nanocomposite.

TG-DTA of components and starting mixtures provide information on events during heating. FTIR and Raman spectroscopies were used to confirm the transformation of the organic mater and the nature of the formed carbonaceous material. Electrical conductivity was analysed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The textural aspect of the formed carbon-sepiolite nanocomposites was observed by FESEM. Carbon content in samples was determined from CHN chemical analysis. Preliminary studies on adsorption capacity of the carbon-sepiolite nanocomposites in the removal of aromatic compounds in water was tested using methylene blue as a

model pollutant. Electrochemical regeneration was carried out in a Solartron 1480 Multistat potentiostat/galvanostat, using the dye-loaded adsorbent as working electrode and NaOH as electrolyte.

RESULTS

Heating of citrus waste-sepiolite mixtures produces carbon-clay nanocomposites that do not preserve the starting shape of the mixture. The incorporation of pectin allows the formation of carbon-sepiolite blocks that preserve the initial shape and can be easily handled. In fact, these samples show very good mechanical properties with Young's modulus values of around 23 MPa, proving ternary systems allow processing monolithic systems. According to FTIR and TG-DTA, the heating at 700°C allows the transformation of the organic matter into carbon without dehydroxylation of the sepiolite structure. From the Raman spectra is confirmed the formation of carbonaceous materials containing both sp² C (G band) and sp³ C atoms (D band), which agrees with previous results of formation of graphene-like materials with defects when biomolecules evolve to carbons in presence of sepiolite and other porous silica materials (Ruiz-Hitzky et al., 2011; Canencia et al., 2017). FESEM images of carbon-sepiolite nanocomposites (Fig. 1B) reveal the presence of flat particles organized on the surface and the interior of pores in the formed blocks, probably due to the formation of graphene-like materials in contact with the sepiolite fibers. All the prepared carbonaceous materials, with or without sepiolite, show electrical conductivity, however only those materials prepared with certain content in sepiolite preserve their shape as monoliths. In this way, we have found that carbon-sepiolite nanocomposites from starting mixtures containing 1:1:1 citrus waste:pectin:sepiolite composition show relatively good conductivity (≈ 1 mS/cm) retaining a monolithic shape. Therefore, we are evaluating this carbon-sepiolite composite as adsorbent of aromatic compounds in water with the aim to remove them and regenerate the adsorbent using electrical conductivity (Canencia et al., 2017). Preliminary results show that adsorption kinetics for methylene blue in water is reached after 2h. In the studied conditions, it was possible to remove 1.4 mg of methylene blue per gram of carbon-sepiolite nanocomposite. By applying a galvanostatic cathodic method for the electrochemical regeneration of the adsorbent, it is possible to remove the adsorbed methylene blue and reuse the material in a second adsorption cycle, being able to remove 1.1 mg of pollutant per g of adsorbent.

CONCLUDING REMARKS

This study shows that it is possible to prepare electrically conducting carbon-sepiolite nanocomposites conformed as rigid blocks from citrus wastes and sepiolite using pectin as agglomeration agent. The nanocomposite blocks show good mechanical properties as well as relatively high electrical conductivity. Preliminary test of methylene blue removal from water shows promising results for using these nanocomposite blocks as biosorbents with the possibility of regeneration by applying an electrochemical process.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support from the MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2019-105479RB-I00 project) is acknowledged.

REFERENCES

- Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Gulied, M.H., Nasser, M.N., Benamor, A., Adham, S. (2019): Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.*, **228**,115719. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
- Canencia, F., Darder, M., Aranda, P., Fernandes, F.M., Figueredo-Gouveia, R., Ruiz-Hitzky, E. (2017): Conducting macroporous carbon foams derived from microwave-generated caramel/silica gel intermediates. *J. Mater. Sci.*, **52**, 11269–11281. DOI: 10.1007/s10853-017-1227-y.
- Lamichhane, S., Krishna, K.C.B., Sarukkalige, R. (2016): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, **148**, 336-353. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.036.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Zatile, E., Palomares, F.J., Aranda, P. (2011): Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications. *Adv. Mater.*, **23**, 5250–5255. DOI: 10.1002/adma.201101988.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-Jiménez, E. (2017): Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresour. Technol.*, **246**, 34-47. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.082.

Mineral precipitation and hydrochemical evolution through evaporitic processes in soda brines

Melese Getenet (1), Juan Manuel García-Ruiz (1*), Fermín Otálora (1), Franziska Emmerling (2), Dominik al-Sabbagh (2)

(1) Laboratorio de Estudios Cristalográficos. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Avenida de las Palmeras 4, Armilla, E-18100 Granada (Spain)

(2) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM). Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Germany)

* corresponding author: juanmanuel.garcia@csic.es

Palabras Clave: Evaporitas, Lagos alcalinos, Carbonato de sodio. **Key Words:** Evaporites, Soda Lakes, Sodium Carbonate.

INTRODUCTION

Soda lakes are saline lakes mostly typically fed by volcanic terrains. They are characterized by high pH and a large concentration of Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} and HCO_3^- , leading to active evaporite precipitation. Lakes Magadi, Nasikie Engida and Natron (MNN), are among the highly saline and alkaline soda lakes in the tectonic depressions of the East African Rift valley. Precipitation in MNN lakes follows a complex, recurrent cycle of undersaturation, evaporative concentration, and desiccation. During the evaporative concentration, trona grows as thin sheet-like rafts on the surface and as upward radiating needles at the bottom of the lake. After complete evaporation (desiccation stage), continued evaporation of interstitial brines causes expansion and buckling of the crust and precipitation of a variety of efflorescent crusts and inter-crystallite cement. During the undersaturation stage (flooding of the lake), dilute inflows partially dissolve the preexisting trona or nahcolite, creating layered deposits of upward radiating trona crystals (in Lake Magadi) or nahcolite crystals (in Nasikie Engida) with thin mud layers on top of the dissolution surfaces. The investigation of this complex hydro-chemical evolution, is relevant to geological and paleo-environmental studies of the area. Identifying the chemical and climatological factors controlling the precipitation sequence would simplify the decoding of the stratigraphic record and allow an efficient use of the mineral resources (evaporites are currently exploited by TATA Chemicals). To this end, we have performed *ex-situ* and *in-situ* (drop levitation) diffraction experiments during evaporation as well as hydrochemical modeling of the evaporation/precipitation sequences. The methodology for these studies is described in Getenet et al. (2022).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the precipitation sequence during evaporation of levitated drops of (a) Lake Magadi brine, (b) Lake Nasikie Engida brine, (c) Nasikie Engida hot spring and (d) Lake Natron brine (left column) along with the output of the evaporative precipitation sequence modeled using the hydrochemical code PHREEQC (mineral phases in the center column and solution species in the right column). Trona and halite were observed to precipitate from all brines except the Nasikie Engida hot spring, where nahcolite is the first precipitate. Thermonatrite was observed to precipitate in all cases except Lake Nasikie Engida brine. The time (and therefore concentration factor) at which these phases start precipitating changes for different brine composition. The mineral precipitation sequences predicted by hydrochemical modeling agree for sodium carbonate phases with the outcome of evaporation experiments, with the only exception of natron, predicted to precipitate from Lake Nasikie Engida brine but not observed and trona, predicted to precipitate from Lake Nasikie Engida spring while thermonatrite is observed instead. The absence of natron in the evaporation experiments can be due to the thermal transformation of the mineral into trona (Eugster, 1980). The differences in the relative amount of the minerals among the experiments, the simulations and the natural setting arise mainly from the differences in partial CO_2 pressure ($p\text{CO}_2$) and in biogenic activity, leading to the dissolution of the early precipitated nahcolite. In the case of hot springs, the initial brine was dominated by HCO_3^- over CO_3^{2-} , allowing the precipitation of significant amount of nahcolite even though CO_2 input was minimal. In a later stage, nahcolite partially convert to trona. The precipitation of a significant amount of thermonatrite and halite in artificial pans exploited by TATA Chemicals is also explained by our results: the company pumps the HCO_3^- depleted lake brine (after trona precipitation) into shallow evaporation ponds where evaporation is very rapid and organic production of CO_2 is negligible.

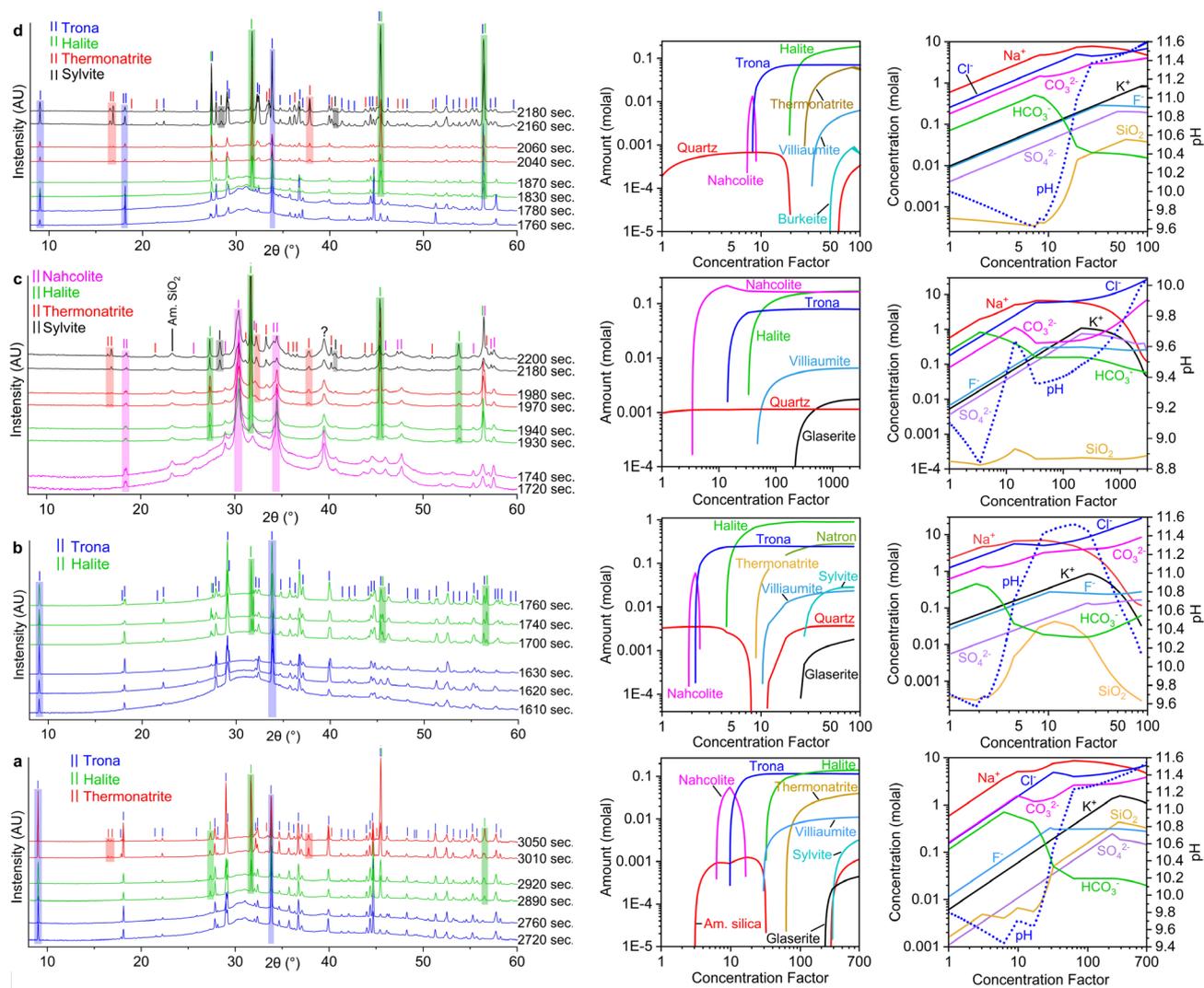


Fig 1. Powder X-ray diffraction data from *in-situ* (levitated drop) evaporation /precipitation experiments of (a) Lake Magadi brine, (b) Lake Nasikie Engida brine, (c) Nasikie Engida hot spring and (d) Lake Natron brine (left column). Simulation of the same process by hydrochemical modeling; precipitated mineral phase amounts and solution species concentrations are represented as a function of the concentration factor (initial solution weight divided by the current solution weight).

These results also reproduce the hydrochemical evolution observed in natural settings. In Lake Magadi, and in southern Nasikie Engida, trona precipitates currently at the bottom as a firm mesh of vertical acicular crystals and on the surface as crusts of smaller crystal aggregates. The successive growth of these crystals forms a layered trona deposits of 2-5 cm annual bands. The evaporite sediments of the northern Nasikie Engida are dominated by nahcolite. Drill cores on the lake bed revealed that the uppermost sediments are composed of intercalations of laminated mud with scattered nahcolite crystals and distinct beds of nahcolite resulting from abrupt precipitation at the sediment–water interface or within the water column. In Lake Natron, trona was reported both in ancient and modern evaporite deposits. The modern surface of Lake Natron is composed of 10-20 cm thick trona, thermonatrite and halite crust with alternating layers of black clay and trona. Thermonatrite and halite form only in the modern evaporite sequence of MNN lakes as efflorescent crusts and some local pools where there is intense evaporation.

REFERENCES

- Eugster, H.P. (1980): Lake Magadi, Kenya, and Its Precursors. in "Developments in Sedimentology", A. Nissenbaum, ed. Elsevier, Amsterdam, 195-232.
- Getenet, M., García-Ruiz, J.M., Otálora, F., Emmerling, F., Al-Sabbagh, D., Verdugo-Escamilla, C. (2022): A Comprehensive Methodology for Monitoring Evaporitic Mineral Precipitation and Hydrochemical Evolution of Saline Lakes: The Case of Lake Magadi Soda Brine (East African Rift Valley, Kenya). *Crystal Growth & Design*.

Zonación mineralógica y textural del yacimiento sedimentario-exhalativo de tipo distal de Santa Lucía (NO de Cuba)

David Gómez-Vivo (1), Fernando Gervilla (2,3*), Rebeca Hernández-Díaz (1), Antonio Azor (4)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Pinar del Río Hermanos Saiz Montes de Oca, Pinar del Río (Cuba)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Fuentenueva sn, 18071, Granada (España)

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

(4) Departamento de Geodinámica. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Fuentenueva sn, 18071 Granada (España)

* corresponding author: gervilla@ugr.es

Palabras Clave: Yacimiento SEDEX, Mineralización de Zn-Pb, Distrito Minas de Matahambre-Santa Lucía, Cuba. **Key**

Words: SEDEX deposit, Zn-Pb ores, Matahambre-Santa Lucía Ore District, Cuba.

INTRODUCCIÓN

La región noroeste de Cuba, entre las localidades de Minas de Matahambre y Santa Lucía (provincia de Pinar del Río), constituye un distrito minero activo desde 1913, que incluye unos 20 depósitos e indicios de mineralización. Los primeros trabajos de explotación se centraron en el yacimiento filoniano de Cu de Matahambre (Pérez-Vázquez & Melgarejo, 1998), del cual se extrajeron unos 12 millones de toneladas de mineral hasta su cierre en 1997. En 2017 comenzó la explotación del yacimiento SEDEX de Zn-Pb de Castellanos (Gómez-Vivo et al., 2021) y en los próximos años está previsto el inicio de operaciones mineras en el yacimiento de Santa Lucía. En este trabajo se describen las características mineralógicas y texturales de este último y se interpreta su naturaleza sedimentaria-exhalativa.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El yacimiento de Santa Lucía encaja en un paquete de pizarras negras localizado en la parte superior de la secuencia siliciclástica (>3 km) que constituye la Formación San Cayetano, de edad Jurásico Inferior y Medio. Esta secuencia siliciclástica está constituida por areniscas y limolitas con intercalaciones de pizarras, depositadas en un ambiente fluviodeltáico, y subyace a un conjunto de formaciones carbonatadas (>2 km) de edad Jurásico Superior-Cretácico que intercalan depósitos de aguas someras con niveles de evaporitas (yeso y anhidrita).

MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA INTERNA

La mineralización está constituida por varios cuerpos de morfología tabular/lenticular, orientados en dirección NE-SO concordantes con la estratificación de las rocas encajantes. Su espesor medio es de unos 40 m y la extensión lateral del conjunto de los cuerpos alcanza 1500 m. El muro de la mineralización está constituido por pizarras negras con nódulos de areniscas de grano fino, las cuales evolucionan gradualmente hacia techo a un paquete constituido por sulfuros polimetálicos finamente laminados, en el que alternan láminas ricas en esfalerita y galena y láminas constituidas solo por pirita; a menudo la laminación se encuentra plegada. En el centro del cuerpo se observan frecuentemente texturas de brecha. Por encima de esta zona, se disponen unos niveles de pizarras ricas en pirita con niveles enriquecidos en esfalerita y galena y, hacia el techo, en barita y cuarzo.

MINERALOGÍA Y TEXTURA

La asociación mineral mayoritaria está constituida por pirita, esfalerita y galena, en una matriz de cuarzo con menores cantidades de mica y proporciones crecientes de barita hacia el techo. La pirita se presenta con hábito framboidal o en forma de cristalitas subhédricos a euhédricos, en ambos casos con tamaños de grano entre 5 y 20 μm (Fig. 1A). No obstante, se observan bandas y zonas irregulares con agregados de pirita de mayor tamaño formados por aglomeración y cementación de framboides, así como por crecimientos coliformes (Fig. 1B). En las bandas ricas en esfalerita y galena, la primera forma granos xenomórficos de tamaño variable (5-250 μm) intersticiales entre la pirita, incluidos en los diferentes tipos de agregados de pirita o desarrollando cristales de mayor tamaño que incluyen abundantes framboides de pirita (Fig. 1A). La galena tiende a rellenar huecos y fracturas, en ocasiones siguiendo la

laminación (Fig. 1A). Las inclusiones de pirita en esfalerita y, a la inversa, de esfalerita en pirita, suelen desarrollar bordes de grano corroídos (Fig. 1B), sugiriendo procesos de disolución durante la precipitación de diferentes generaciones de sulfuros. Las proporciones modales de cuarzo y barita aumentan hacia el techo de la mineralización, en donde se desarrolla una zona de espesor variable (10-15 m) en la que estos minerales representan en torno al 50% de las proporciones modales. Aunque en la zona inferior de los cuerpos mineralizados el cuarzo de la matriz es de grano fino y asociado a mica, recordando así la asociación de las pizarras no mineralizadas, hacia el techo esta asociación es sustituida primero por cuarzo de grano fino (chert) y, más arriba, por agregados de cuarzo de mayor tamaño de grano. La barita muestra una evolución paralela, presentándose en forma de parches irregulares a lenticulares hacia el muro y masiva hacia el techo, en ambos casos incluyendo restos de sulfuros y cuarzo parcialmente disueltos. En la zona rica en barita del techo también se observan cristales de barita parcialmente disueltos y reemplazados por una generación más tardía de cuarzo.

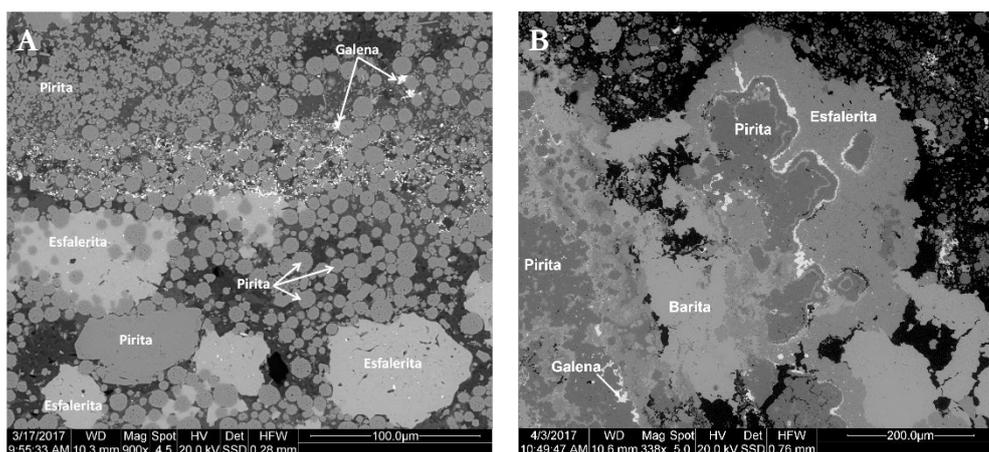


Fig. 1. A: Contacto entre una banda rica en pirita framboidal y otra con pirita-esfalerita-galena en la que se observan cristales xenomórficos de esfalerita, que incluyen framboides de pirita y cristalitos de galena intersticiales distribuidos a lo largo del contacto. B: Agregado coliforme compuesto por bandas de pirita, esfalerita y galena, parcialmente reemplazado por barita. Se observan restos corroídos de pirita en esfalerita, de esfalerita en pirita y de ambos sulfuros en barita.

DISCUSIÓN

La textura laminada de la mineralización de grano fino descrita en el depósito de Santa Lucía, su estructuración en diferentes cuerpos separados por zonas no mineralizadas, la gran extensión lateral de tales cuerpos en comparación con su espesor relativamente reducido, la ausencia de calcopirita en la asociación mineral y de un complejo filoniano subyacente al horizonte mineralizado, permiten interpretar este yacimiento como exhalativo-sedimentario de tipo distal (Sangster, 2018). Las relaciones texturales descritas, que sugieren procesos de disolución/precipitación, sustentan una interpretación genética basada en el aporte de diferentes pulsos de salmueras hidrotermales a una cuenca euxínica y la formación de sucesivas generaciones de mineralización de Zn-Pb disolviendo y reemplazando primero a los sedimentos pelíticos ricos en pirita y, sucesivamente, a nuevos sedimentos y a las mineralizaciones previamente formadas. Las salmueras mineralizantes serían de carácter oxidante, tendrían su origen en las plataformas carbonatadas con evaporitas de los márgenes de la cuenca y se enriquecerían en Zn y Pb por lixiviación de tales metales durante su migración a lo largo de la secuencia siliciclástica de la formación San Cayetano.

REFERENCIAS

- Gómez-Vivo, D., Gervilla, F., Piña, R., Hernández-Díaz, A., Azor, A. (2021): Gold in the Farallones Block of the Shale-hosted, Clastic-Dominated Castellanos Zinc-Lead Deposit (Northwest Cuba). *Minerals*, **11**, 414. DOI: 10.3390/min11040414.
- Pérez-Vázquez, R.G. & Melgarejo, J.C. (1998): El yacimiento Matahambre (Pinar del Río, Cuba): estructura y mineralogía. *Acta Geol. Hisp.*, **33**, 133-152.
- Sangster, D.F. (2018): Toward an integrated genetic model for vent-distal SEDEX deposits. *Miner. Deposita*, **53**, 509-527.

Evolución del fluido en el sistema porfídico de Capsize, NE de Queensland, Australia

Adrián González García (1*), Lorena Ortega Menor (1), Isaac Corral Calleja (1,2)

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

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

* corresponding autor: adrgon05@ucm.es

Palabras clave: Inclusiones Fluidas, Pórfido Cuprífero. **Key words:** Fluid Inclusions, Porphyry Copper.

INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Mount Carlton se localiza al norte de la cuenca de Bowen en el estado nororiental australiano de Queensland. Este distrito está constituido por yacimientos minerales de varios tipos, entre ellos, pórfidos cupríferos y epitermales de alta y baja sulfuración que se asocian a rocas volcánicas y volcanosedimentarias originadas durante el final del Carbonífero e inicio del Pérmico (Korsch et al., 2009). Este estudio se centra en la evolución del fluido magmático-hidrotermal asociado al sistema porfídico del prospecto Capsize, incluyendo el estudio de inclusiones fluidas asociadas al lithocap, a vetas de tipo B y D y a vetillas de anhidrita-pirita-magnetita asociadas al pórfido cuprífero. Se han medido un total de 136 inclusiones fluidas de las diferentes zonas, obteniendo información de la temperatura de homogeneización (Th) y salinidad con el objetivo de determinar la evolución del fluido parental de la mineralización desde zonas profundas del sistema a zonas superficiales.

GEOLOGÍA

La cuenca de Bowen se extiende de norte a sur en el este del continente australiano. El origen de esta cuenca se asocia a la extensión tras-arco provocada por la subducción desde el este de la actual Australia de una placa oceánica bajo la placa continental hace unos 305 millones de años. Este evento provocaría hace aproximadamente 290 millones de años la deposición del grupo volcánico Lizzie Creek (O'Neil & Danis, 2013), el cual hospeda las mineralizaciones encontradas en el distrito de Mt. Carlton. Tras una etapa de subsidencia térmica, seguiría una compresión (orogenia Hunter-Bowen) que provocaría una transición a cuenca de *foreland*, lo cual cubriría el grupo Lizzie Creek hasta nuestros días.

El grupo Lizzie Creeks está discordantemente dispuesto sobre el batolito de Urannah, de unos 300 Ma. Según Corral et al. (2019) la base del grupo consiste en una serie de coladas basálticas/andesíticas porfídicas seguido de unas coladas, tobas y lapillis riódacíticos, que son las que contienen la mayoría de las mineralizaciones. A techo se dispone sobre ellas una serie de unidades volcanoclásticas y volcanosedimentarias. Por último, se encuentra una unidad de traquitas que cubren las anteriores unidades.

INCLUSIONES FLUIDAS

Las inclusiones estudiadas se pueden dividir en inclusiones de baja y de alta temperatura. Las de baja temperatura se encuentran en dos tipos de muestras diferentes: riódacitas porfíricas y anhidritas. Las riódacitas provienen de domos volcánicos que forman parte del *lithocap*. Tienen fenocristales de cuarzo y presentan alteración argílica avanzada. Las inclusiones se encuentran en los fenocristales de cuarzo, son secundaria y bifásicas. La burbuja ocupa un 10-15 % del volumen. Por lo general, su tamaño ronda los 10 µm y no supera los 20 µm, y, aunque pueden aparecer aisladas, suelen estar en asociaciones en planos de fracturas. Las anhidritas aparecen en vetas como producto de alteración, y están parcialmente alteradas a yeso debido a estar expuestas a ambiente meteórico. Las inclusiones estudiadas estaban en las anhidritas, aparecen asociadas en *trails* y planos y tienen formas cúbicas. Sus características son idénticas a las de las riódacitas.

Las inclusiones de alta temperatura fueron tomadas de dos muestras de riolitas porfídicas subvolcánicas con fenocristales de cuarzo en las cuales hay vetas de cuarzo tipo B y vetillas de pirita-calcopirita tipo D. Las inclusiones aparecen en los fenocristales de cuarzo. Son primarias en origen y hay de dos tipos principales: *fluid-rich* y *vapor-rich*.

Las *fluid-rich* tienen tamaños de 10-15 μm , suelen tener una burbuja que ronda el 35 % del volumen y contienen un cristal de halita. Las inclusiones *vapor-rich* suelen ser ligeramente más grandes que las *fluid-rich*. En ellas el vapor ocupa el 90 % del volumen. Es muy habitual que ambos tipos de inclusiones contengan sólidos atrapados, en concreto hematitas y minerales opacos. Es importante apuntar que en ocasiones encontramos inclusiones con características mixtas de estos dos grupos.

Las inclusiones de baja temperatura presentaron temperaturas de homogenización que van desde los 107 °C hasta los 256 °C y salinidades entre 0 % y 2,7 % en peso equivalente en NaCl.

Las inclusiones de alta temperatura presentaron temperaturas de homogenización en un rango desde 323 °C hasta >600 °C, el cual es el límite de detección del equipo usado. Las inclusiones *fluid-rich* tienen salinidades desde el 37,4 % hasta el 69,9 %, mientras que en las *vapor-rich* está entre el 4,8 % y el 6,2 %.

CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra un agrupamiento de los valores obtenidos. La presencia de inclusiones intermedias nos indica la coexistencia de dos fases: una líquida y otra gaseosa. Esto podría ser una señal de la existencia de un primer fluido profundo de origen magmático que sufrió un proceso de desmezcla, posiblemente debido a la inmiscibilidad generada por una rápida despresurización, que provocó que se dividiera en las dos fases diferentes que observamos en las inclusiones.

Por otro lado, las inclusiones fluidas de baja temperatura serían producto de la migración de los vapores del pórfido a zonas más superficiales, que entrarían en contacto con las aguas meteóricas. La mezcla de ese vapor ácido ($\text{pH} \approx 1$) con aguas meteóricas sería el origen de la alteración argílica avanzada del lithocap (White & Hedenquist, 1995).

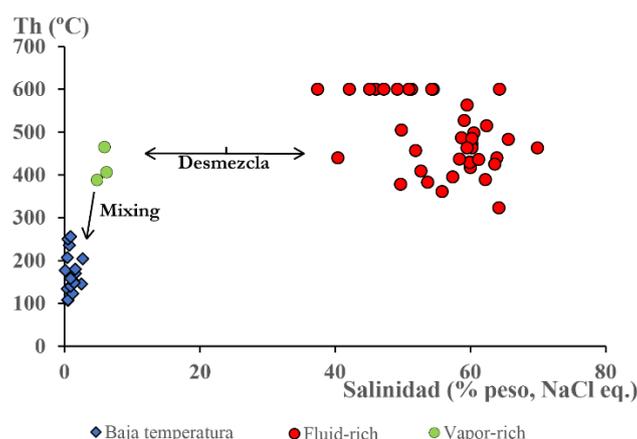


Fig 1. Temperatura de homogenización (T_h) frente a salinidad. El fluido magmático se desmezcla en dos fases: un gas ácido (verde) y un fluido hipersalino (rojo). El ascenso del gas y su mezcla con aguas meteóricas genera el fluido causante de la creación del lithocap (azul).

REFERENCIAS

- Corral, I., Sahlström, F., Chang, Z. (2019): Geology and metallogeny of the Mt. Carlton district, Bowen Basin (NE Australia). *Macla*, **24**, 21-22.
- Korsch, R., Totterdell, J., Cathro, D., Nicoll, M. (2009): Early Permian east Australian rift system. *Aust. J. Earth Sci.*, **56**, 381-400. DOI: 10.1080/08120090802698703.
- O'Neil, C. & Danis, C. (2013): The geology of NSW, the geological characteristics and history of NSW with focus on coal seam gas (CSG) resources: A report commissioned for the NSW Chief Scientist's Office, 118 p.
- White, N. & Hedenquist, J. (1995): Epithermal gold deposits. Styles, characteristics and exploration. *SEG Discovery*, **23**, 1-13. DOI: 10.5382/SEG.1995-23.fea.

Nanomineralogía de metales traza en piritas de depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica

José María González-Jiménez (1*), Lola Yesares (2), Rubén Piña (2), Reinaldo Sáez (3), Gabriel Ruiz de Almodóvar (3), Fernando Nieto (1,4), Sergio Tenorio (5)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis, 2, 28040 Madrid (España)

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva. (España)

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

(5) Tharsis Mining, Pueblo Nuevo, s/n, Tharsis-Alosno, Huelva (España)

* corresponding author: jmgonzj@ugr.es

Palabras Clave: Metales traza, Oro, Piritas arsenical, Sulfuros masivos vulcanogénicos, Faja Pirítica Ibérica. **Key Words:** Trace metals, Gold, Arsenian pyrite, Volcanogenic massive sulfides (VMS), Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas el conocimiento en el campo de la nanociencia ha crecido enormemente, y ha llevado aparejado un desarrollo tecnológico sin precedentes, que actualmente nos permite la identificación y caracterización de partículas de tamaño nanométrico en sistemas naturales. En los campos de la física y de la ingeniería el término nanopartículas (NPs) categoriza a aquellas partículas con alguna de sus tres dimensiones dentro del rango de 1 a 100 nm (10^{-9} a 10^{-7} m). En cambio, en el ámbito de las geociencias, y más particularmente en el de la mineralogía, ello aplica a cualquier partícula cuyo tamaño no exceda 1 μm , realizándose además una distinción particular entre nanopartículas minerales y nanominerales. Las primeras hacen referencia a aquellas partículas de minerales que existen en la macroescala, y los segundos a aquellos minerales cuya existencia se restringe exclusivamente a la nanoescala (González-Jiménez & Reich, 2017). Los nuevos avances en nanomineralogía han despertado un enorme interés ya que pueden llegar a ayudar a entender los mecanismos formadores de yacimientos minerales de metales y mayor rendimiento económico. Ya desde principios de la primera década del siglo XXI, se había inferido la probable existencia de NPs y nanominerales en diferentes tipos de minerales metálicos, tales como los sulfuros y óxidos, que suelen constituir de manera mayoritaria un grupo muy amplio de yacimientos minerales (González-Jiménez & Reich, 2017). Esto fue posible debido a la aplicación de un amplio espectro de técnicas analíticas tales como la ablación láser acoplada a espectrómetros de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS) o el espectrómetro de masas de iones secundarios (SIMS). Sin embargo, la mayoría de las NPs y nanominerales eventualmente detectados, o más bien sospechados, con esas técnicas, probablemente tuvieran tamaños inferiores a 100 nm, haciéndolos, en la práctica, solamente “visibles” mediante técnicas de imagen mucho más sensibles tales como la tomografía con sonda atómica (APT), microscopía sincrotrónica de rayos X (XFM), o más recientemente, mediante la observación con el microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM) de secciones de minerales previamente obtenidas mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB).

La reciente mejora tecnológica de las técnicas combinadas de FIB y HRTEM, y su aplicación al estudio de los sulfuros de Ni-Cu-Fe (pirrotina, millerita, piritas, pentlandita y calcopirita) que forman la gran mayoría de los yacimientos minerales ortomagmáticos, ha revelado una enorme variedad de NPs de elementos del grupo del platino (EGP), entre los que se incluyen: aleaciones (Ir-Pt, Ru-Os, Pt-Au-Hg), sulfuros (Laurita (RuS_2)-erlichmanita (OsS_2), telururos y estannuros de Pt y Pd (González-Jiménez et al., 2018; Baurier et al., 2019; Jiménez-Franco et al., 2021). La búsqueda de NPs metálicas quizás ha sido mucho más intensa en los yacimientos minerales del tipo hidrotermal, aunque gran parte del esfuerzo se ha focalizado casi en exclusiva a resolver la verdadera naturaleza mineralógica del oro (refractario vs. libre) en la piritas. Sin embargo, a pesar de estos avances recientes, se conoce muy poco del papel que juegan las NPs en los depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos (VMS) cuya importancia, como fuente potencial de Au y de otros metales base tales como el Pb, Zn, Cu y Ag, es de sobra conocida.

Esta comunicación presenta el primer estudio, hasta la fecha, de NPs de metales base y preciosos en pirita de depósitos de VMS de la Faja Pírrica Ibérica (FPI) —la provincia metalogenética con la mayor concentración de depósitos VMS conocida en el planeta Tierra (Sáez et al., 1999)—. Para ello se han seleccionado piritas representativas de este tipo de mineralizaciones, incluyendo una de sulfuros masivos polimetálica de Pb-Zn del depósito de Masa Valverde, y otra de tipo *stockwork* de Cu-Au-Co del depósito de Tharsis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los granos de pirita del depósito de Masa Valverde fueron muestreados en las facies distales de la lente de sulfuros masivos polimetálicos. Muestran la textura típica de un coloforme, caracterizada por la presencia de núcleos formados por agregados de framboides de pirita envueltos por capas de pirita con espesores desde < 5 nm hasta varios micrones. Tienen concentraciones de metales, tales como Pb, Zn, Cu, Au y Ag, muy variables (desde una decena de ppm hasta 3 % en peso). El análisis detallado de estas piritas mediante el uso combinado de microsonda electrónica (EPMA), microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) y FIB-HRTEM ha revelado una gran abundancia de inclusiones de arsenopirita (FeAsS), tetraedrita ((Cu,Fe)₁₂As₄S₁₃) y galena (PbS) con tamaños que oscilan entre nanométrico (<100 nm) y micrométrico (hasta 50 μm). Estas inclusiones de minerales metálicos, que muestran morfologías tanto euhedrales (arsenopirita) como anhedrales (tetraedrita y galena), se encuentran localizadas, preferencialmente, en los contactos entre las diferentes bandas de pirita. Las relaciones nanoestructurales indican que las inclusiones pueden, o no, mostrar la misma orientación cristalográfica que las bandas de pirita, lo cual sugiere un mecanismo variado de formación de dichas partículas. Las partículas que muestran morfologías anhedrales y/o euhedrales, pero diferente orientación cristalográfica, tienen su origen en la precipitación directa de los metales a partir de fluidos hidrotermales o fundidos polimetálicos transportados. En cambio, aquellas partículas que muestran orientaciones comunes con la matriz de pirita tuvieron un origen, más probablemente, relacionado con la exsolución de ciertas concentraciones de sus metales constituyentes que originalmente estaban albergados en la red de la pirita. Asimismo, el hecho de que algunas de las NPs están conectadas a fracturas que cortan el bandeado de la pirita sugiere la infiltración tardía de fluidos cargados en metales que también pudieron precipitar NPs una vez que los cristales de pirita ya estaban formados.

Los granos de pirita representativos de la mineralización tipo *stockwork* de Cu-Au-Co del depósito de Tharsis, son, sin embargo, predominantemente euhedrales y tienen hábitos típicamente prismáticos, aunque en ciertas zonas muestran dominios porosos empobrecidos en Fe y As pero enriquecidos en Co (hasta ~6,000 ppm). El estudio, a escala nano, revela que el Co está preferentemente concentrado, junto con el As, en bandas muy discretas de 200-500 nm de espesor. Estas bandas enriquecidas en Co y As son a menudo cortadas por los poros anteriormente reseñados, los cuales suelen contener abundantes inclusiones micro y nanométricas de Au-Ag-Hg y/o Bi. El análisis de la anatomía del contacto entre la pirita y las inclusiones de Au-Ag-Hg sugiere que estas últimas son cristales negativos que rellenan espacios originados en la pirita durante procesos de disolución-precipitación acoplada una vez la pirita ya estaba formada. El estudio HRTEM indica que las zonas de la pirita que fueron afectadas por dichos procesos de disolución-precipitación están compuestas por matrices policristalinas constituidas por una mezcla heterogénea de dominios de pirita y arsenopirita. Esta observación se extiende también a las inclusiones de Ag-Au-Hg las cuales, a su vez, están conformadas por la agregación de nanocristalitos de Au⁰/Ag⁰ o electrum. Dichas observaciones nos llevan a proponer un mecanismo de formación de las partículas de oro relacionado con la agregación de nanopartículas o nanofundidos de Au-Ag que fueron transportados físicamente por el/los fluidos(s) hidrotermales.

REFERENCIAS

- González-Jiménez, J.M. & Reich, M. (2017): An overview of the platinum- group element nanoparticles in mantle-hosted chromite deposits. *Ore Geol. Rev.*, **8**, 1236–1248.
- Baurier, S., Jiménez-Franco, A., Roqué-Rosell, J., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Proenza, J.A., Mendoza, J., Nieto, F. (2019): Nanoscale structure of zoned laurite from the Ojén ultramafic massif, southern Spain. *Minerals*, **9**, 288. DOI: 10.3390/min9050288.
- Jiménez-Franco, A., González-Jiménez, J.M., Roqué, J., Proenza, J.A., Gervilla, F., Nieto, F. (2020): Nanoscale constraints on the in situ transformation of Ru-Os-Ir sulfides to alloys at low temperature. *Ore Geol. Rev.*, **124**, 103640. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103640.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Ruiz de Almodóvar, G. (1999): The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Miner. Depos.*, **34**, 549-570.

Depósitos tipo skarn en el Macizo Ultramáfico de Ronda, provincia de Málaga

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

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

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

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

(4) Instituto de Geociencias (IGEO, CSIC-UCM), C/Severo Ochoa, 7, 28040 Madrid (España)

* corresponding author: igorgonzpe@ugr.es

Palabras Clave: Peridotitas, Macizos ultramáficos de la Serranía de Ronda, Skarn. **Key Words:** Peridotites, Serranía de Ronda Ultramafic Massifs, Skarn.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de 1970 los trabajos científicos llevados a cabo en los Macizos Ultramáficos de la Serranía de Ronda se han enfocado principalmente en el estudio de los procesos de fusión parcial de estas rocas mantélicas, en los efectos de la infiltración de fundidos astenosféricos y en la edad y mecanismo de emplazamiento estos macizos (ver Gervilla et al., 2019). Así mismo, se han estudiado en profundidad los depósitos de Cr, Ni, Cu, EGP y Au asociados, cuyo origen se relaciona con la evolución magmática de las rocas ultramáficas (Gervilla, 1990; Gervilla & Leblanc, 1990; Gutiérrez-Narbona, 1999; González-Jiménez et al., 2017). Sin embargo, son escasos los estudios relacionados con los depósitos localizados a lo largo del contacto tectónico entre las peridotitas y las rocas corticales encajantes. Éstos incluyen mineralizaciones excepcionales de Fe, B, W, Bi y Te (Westerhof, 1975; Romero Silva et al., 2013; Ares, 2017; Gervilla et al., 2019; González-Pérez et al., 2022) cuyo origen es aún desconocido. En este trabajo se presenta una recopilación de las principales características de dichos depósitos con el objetivo de contextualizar su ambiente de formación.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Los Macizos Ultramáficos de la Serranía de Ronda (Ronda, Ojén y Carratraca) en la provincia de Málaga, se interpretan como porciones del manto litosférico subcontinental emplazadas por procesos tectónicos en la corteza continental durante el Mioceno. Dichas rocas mantélicas forman parte de los afloramientos más occidentales del Complejo Alpujárride el cual, junto al Complejo Nevado-Filábride (a muro) y al Complejo Maláguide (a techo), conforman las Zonas Internas de la Cordillera Bética. Dentro del complejo Alpujárride, en su sector más occidental, se diferencian dos unidades principales: la unidad de Los Reales, compuesta por una secuencia cortical adelgazada a techo y por las peridotitas de Ronda en la base, y la Unidad de Blanca, situada por debajo de las peridotitas y formada por metapelitas y migmatitas en la base y carbonatos a techo. Estos carbonatos de la Unidad de Blanca son los materiales que alojan las mineralizaciones de tipo skarn estudiadas. El contacto entre las peridotitas y las rocas encajantes está definido por una banda milonítica paralela al contacto.

DEPÓSITOS LOCALIZADOS EN EL CONTACTO PERIDOTITA-ENVOLVENTE CORTICAL

San Manuel (Fe). Se trata de un depósito constituido por un cuerpo masivo de magnetita masiva estratiforme de 2,5 m de grosor y 30 m de longitud de encajado en mármoles calcíticos. Esta mineralización se localiza en el límite entre una zona dominada por forsterita + calcita en la parte superior y otra dominada por clorita + serpentina + brucita + piroxeno en la zona inferior. Se han definido cuatro generaciones diferentes de magnetita cuyo origen se relaciona con disequilibrios fluido/roca durante las diferentes inyecciones de fluidos hidrotermales, los cuales pudieron alcanzar temperaturas mínimas en torno a los 700 °C.

La Víbora (Fe). Está constituido por una mineralización de magnetita, la cual presenta tres texturas diferentes: masiva, semi-masiva y en forma de agregados de grandes cristales euhedrales. La magnetita encaja en materiales carbonatados pinzados en el contacto mecánico basal de las peridotitas. Estas mineralizaciones están acompañadas

principalmente de calcita y serpentina (con cristales relicto de olivino y diópsido) que forman, en ocasiones, bandas alternantes con otras bandas monominerálicas de magnetita.

El Robledal (B-Mg-Fe). Este depósito se encuentra alojado en mármoles dolomíticos de una porción de la Unidad de Blanca pinzada en el contacto basal de las peridotitas, que aflora al norte del Macizo Ultramáfico de Ronda junto con restos de migmatitas y leucogranitos subyacentes. Presenta una marcada zonación mineralógica constituida por una zona superior (hacia el contacto con las peridotitas) compuesta por ludwigita masiva ($\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$), magnesioferrita y brucita (siendo la magnetita más abundante hacia la zona inferior del bloque) y una zona inferior encajada en mármoles, fuertemente deformada, compuesta por bandas monominerálicas de magnetita alternantes con bandas de szaibelyita [$\text{MgBO}_2(\text{OH})$] y brucita (Ares, 2017).

Mina Conchita (W-Bi-Te). En esta mina se explotó un depósito de W con contenidos significativos de Bi y Te, y cantidades menores de Ag y Au, encajado en mármoles dolomíticos bandeados, suprayacentes a una zona constituida por gneises y leucogranitos. El yacimiento está formado por venas irregulares mineralizadas en el que los principales minerales son la scheelita y sulfosales de bismuto (Romero-Silva et al., 2012).

DISCUSIÓN

Los depósitos descritos en el contacto tectónico entre las peridotitas de Ronda y las rocas corticales encajantes, y la naturaleza de la mineralogía que los constituye sugieren que éstos son del tipo skarn, cuyo origen se asocia a la circulación de fluidos hidrotermales de alta temperatura (800-900 °C) emanados de las rocas corticales de origen metasedimentario durante el emplazamiento final de las peridotitas en la corteza. El emplazamiento a alta temperatura (~1000 °C) de las peridotitas conllevó la migmatización y la liberación de fluidos hidrotermales provenientes de las rocas pelíticas de la Unidad de Blanca infrayacentes, como atestigua la presencia de diques de leucogranitos. Estos fluidos cargados en metales interaccionaron con las rocas carbonatadas dando lugar a los diferentes tipos de mineralizaciones. Las microestructuras encontradas en las mineralizaciones sugieren que éstas son coetáneas a la deformación, reforzando la idea de la relación genética existente entre el emplazamiento de las peridotitas y las mineralizaciones, en un contexto de borde de placa colisional.

REFERENCIAS

- Ares, G. (2017): La Mina El Cañuelo (Cordillera Bética Occidental): ¿Un ejemplo de skarn de Fe y B no convencional? Tesis de Máster, Universidad de Granada.
- Gervilla, F. (1990): Mineralizaciones magmáticas ligadas a la evolución de las rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda (Málaga, España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- & Leblanc, M. (1990): Magmatic ores in high-temperature alpine-type lherzolite massifs (Ronda, Spain, and Beni Bousera, Morocco). *Econ. Geol.*, **85**, 112–132. DOI: 10.2113/gsecongeo.85.1.112.
- , González-Jiménez, J.M., Hidas, K., Marchesi, C., Piña, R. (2019): Geology and Metallogeny of the Upper Mantle Rocks from the Serranía de Ronda. *Sociedad Española de Mineralogía*, Ronda, 122 p.
- González-Jiménez, J.M., Marchesi, C., Griffin, W.L., Gervilla, F., Belousova, E.A., Garrido, C.J., Romero, R., Talavera, C., Leisen, M., O'Reilly, S.Y., Barra, F., Martín, L. (2017): Zircon recycling and crystallization during formation of chromite- and Ni-arsenide ores in the subcontinental lithospheric mantle (Serranía de Ronda, Spain), *Ore Geol. Rev.*, **90**, 193–209. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.02.012.
- González-Pérez, I., González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Fanlo, I., Tornos, F., Colás, V., Arranz, E., Hanchar, J., Abad-Ortega, M.M., Moreno-Abril, A.J., Carrión, M., Noval, S. (2022): Genesis and evolution of the San Manuel iron skarn deposit (Betic Cordillera, SW Spain), *Ore Geol. Rev.*, **141**, 104657. DOI: c10.1016/j.oregeorev.2021.104657.
- Gutiérrez-Narbona, R. (1999): Implicaciones metalogenéticas (cromo y elementos del grupo del platino) de los magmas/fluidos residuales de un proceso de percolación a gran escala en los macizos ultramáficos de Ronda y Ojén (Béticas, Sur de España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Romero Silva, J.C., Martos Martín, J.; Navarro García, J.M. (2012): La mina conchita de Estepona (Málaga): un raro yacimiento de metales complejos en Sierra Bermeja. *Takurinna*, Anuario de Estudios de Ronda y la Serranía, **2**, 9-39.
- Westerhof, A.B. (1975): Genesis of magnetite ore near Marbella, Southern Spain: Formation by oxidation of silicates in polymetamorphic gedrite-bearing and other rocks. *GUA papers of geology*. Amsterdam, 216 p.

Evaluación probabilística del riesgo para la salud por exposición a elementos potencialmente tóxicos en sedimentos afectados por actividades mineras en Panamá (Remance)

Ana Cristina González-Valoys (1,2*), Samantha Jiménez-Oyola (3), José María Esbrí (2,4), Jonatha Arrocha (1), Tisla Monteza-Destro (5), Miguel Vargas-Lombardo (6), Raimundo Jiménez-Ballesta (7), Francisco Jesús García-Navarro (8), Pablo Higuera (2)

(1) Centro Experimental de Ingeniería. Universidad Tecnológica de Panamá, 0819-07289 Panamá (Panamá)

(2) Instituto de Geología Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha, EIMI Almadén. Almadén, 13400 Ciudad Real (España)

(3) Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra. Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Campus Gustavo Galindo, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil (Ecuador)

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

(5) Departamento de Geotecnia. Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Tecnológica de Panamá, Campus Universitario Dr. Víctor Levi Sasso, 0819-07289 Panamá (Panamá)

(6) Facultad de Ingeniería de Sistemas Computacionales. Universidad Tecnológica de Panamá, Campus Universitario Dr. Víctor Levi Sasso, 0819-07289 Panamá (Panamá)

(7) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid (España)

(8) Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real (España)

* corresponding author: ana.gonzalez1@utp.ac.pa

Palabras Clave: Evaluación probabilística, Riesgos a la salud, Elementos potencialmente tóxicos (EPTs), Sedimentos de arroyos, Minería aurífera. **Key Words:** Probabilistic evaluation, Health risks, Potentially toxic elements (PTEs), Stream sediments, Goldmine.

INTRODUCCIÓN

La zona minera de Remance, ubicada en la provincia de Veraguas, Panamá, se encuentra impactada debido al elevado contenido de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) en los sedimentos de los arroyos, representando un riesgo para el ecosistema y la salud de los moradores de la zona.

Un estudio previo, realizado mediante métodos determinísticos, arrojó valores de riesgo mayores al límite de exposición segura debido a la ingesta de sedimentos y al contacto dérmico (González-Valoys et al., 2021); sin embargo, esta metodología no considera la variabilidad de los parámetros de exposición, pudiendo subestimar o sobreestimar los niveles de riesgo para los receptores (Jiménez-Oyola et al., 2021). En este sentido, el objetivo de este estudio es realizar una evaluación probabilística del riesgo para la salud humana debido a la presencia de sedimentos contaminados en los arroyos de Remance, por las vías de exposición de ingestión accidental y contacto dérmico en un escenario recreacional para niños y adultos, de manera que obtengamos valores más fiables de riesgo, mediante una distribución de probabilidad del riesgo en la zona de interés.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se tomaron 19 muestras de sedimentos superficiales de las Quebradas Veneno, Chitreca, La Máquina y El Toro y El Torno. Las muestras fueron secadas en una estufa a 40 °C, disgregadas y pasadas por un tamiz de luz de 2 mm. 50 gramos de la alícuota <2 mm se molió en un molino de ágata hasta obtener una granulometría <100 µm. Los EPTs fueron analizados por la técnica de fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (FRX-ED) en un equipo Malvern Panalytical Epsilon 1. Para el propósito de este estudio, se evaluaron los contenidos de As, Cu y Zn por ser los EPTs que representan un riesgo potencial, al tener altas concentraciones en los sedimentos de los arroyos estudiados.

El riesgo cancerígeno (CR) y no cancerígeno (HQ) se evaluó a través de las vías de exposición de ingestión incidental y el contacto dérmico de sedimentos en un escenario recreacional para adultos y niños, con una frecuencia de exposición (EF) de una distribución triangular 120 (26-260) días/año. Esta evaluación se realizó aplicando técnicas probabilísticas que permiten una mejor estimación de los parámetros que intervienen en la ecuación de riesgo, obteniendo así un rango de posibles valores de HQ y CR. Las distribuciones de probabilidad para los parámetros de exposición fueron tomadas de Jiménez-Oyola et al. (2021). El análisis de riesgo se realizó en el lenguaje de programación R para las rutas de exposición evaluadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de los elementos considerados es: As (27,6 – 430,0 mg kg⁻¹); Cu (22,4 – 145,6 mg kg⁻¹); y Zn (27,5 – 166,6 mg kg⁻¹). Con respecto a los valores de riesgo, la Figura 1 presenta los resultados del riesgo no cancerígeno (HQ) para el As, Cu y Zn, y riesgo cancerígeno (CR) para el As. Como se puede observar, el riesgo es mayor al límite de exposición seguro solo para niños a través de la ingesta accidental de sedimentos durante las actividades en los arroyos de Remance. El HQ_{ingesta} para niños superó el límite de 1 en el p93, lo que significa que el 7 % de los receptores están expuestos a valores de riesgo mayores al aceptable. Por otro lado, el CR_{ingesta} superó el umbral recomendado de 1×10^{-5} en el p70, indicando que el 30 % de los niños expuestos a los sedimentos contaminados pueden desarrollar efectos cancerígenos como producto de exposiciones prolongadas. Con respecto a la exposición por contacto dérmico, el HQ máximo para niños se encontró en el límite recomendado, por lo que podría representar un riesgo potencial a largo plazo. Por otro lado, el CR_{contacto dérmico}, superó el umbral de exposición segura en el p65 para adultos y niños, respectivamente, indicando un riesgo inaceptable para al menos el 35 % de los receptores.

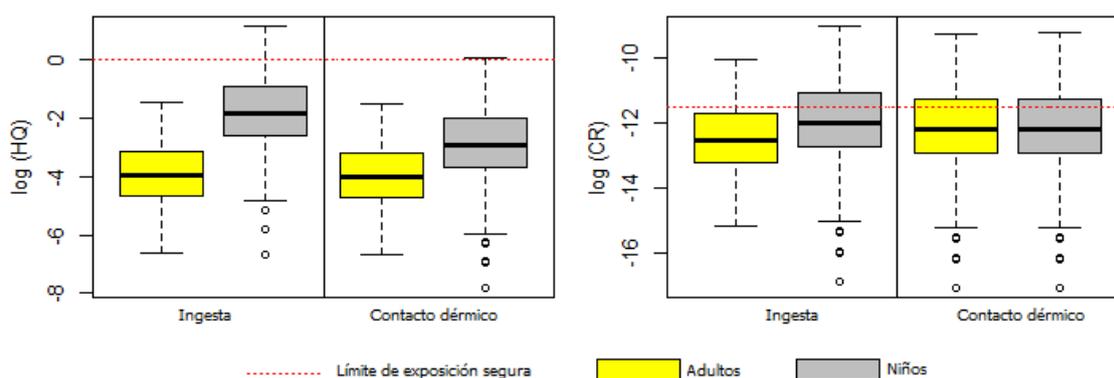


Fig 1. Riesgo no cancerígeno (HQ) y riesgo cancerígeno (CR) para adultos y niños, a través de la ingesta accidental de sedimentos y el contacto dérmico.

CONCLUSIÓN

Debido al riesgo a la salud humana que representan los sedimentos de los arroyos de la Mina de Remance por sus altos contenidos de As, y a su evaluación probabilística, no es recomendable realizar actividades recreativas en los arroyos de la zona, principalmente para los niños, quienes tienen mayor riesgo por la vía de exposición de ingesta accidental y contacto dérmico con los sedimentos.

REFERENCIAS

- González-Valoys, A.C., Esbrí, J.M., Campos, J.A., Arrocha, J., García-Noguero, E.M., Monteza-Destro, T., Martínez, E., Jiménez-Ballesta, R., Gutiérrez, E., Vargas-Lombardo, M., García-Ordiales, E., García-Jiménez, R., García-Navarro, F., Higuera, P. (2021): Ecological and Health Risk Assessments of an Abandoned Gold Mine (Remance, Panama): Complex Scenarios Need a Combination of Indices. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **18**, 9369. DOI: 10.3390/ijerph18179369.
- Jiménez-Oyola, S., García-Martínez, M.-J., Ortega, M., Chavez, E., Romero, P., García-Garizabal, I., Bolonio, D. (2021): Ecological and probabilistic human health risk assessment of heavy metal(loid)s in river sediments affected by mining activities in Ecuador. *Environ. Geochem. Health.*, **43**, 4459-4474. DOI: 10.1007/s10653-021-00935-w.

REE geochemical exploration in magmatic felsic rocks and carbonatites of the Fuerteventura Island (Canary Islands, Spain)

Diego Greca, Luis Quevedo, José Mangas (*)

Instituto de Oceanografía y Cambio Global, IOCAG. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria (España)

* corresponding author: jose.mangas@ulpgc.es

Palabras Clave: Elementos de las tierras raras, Carbonatitas, Rocas magmáticas félsicas, Fuerteventura. **Key Words:** Rare Earth Elements, Carbonatites, Felsic magmatic rocks, Fuerteventura Island.

INTRODUCTION

Demand for Rare Earth Elements (REE) by industrialized countries in recent decades is high due to the increasing requirements for high-tech industries. Currently, China dominates the 90 % of the REE market and so, industrialised countries focus on finding RE resources in their own territories to avoid external dependency. REE deposits mainly occur on complexes of alkaline magmatic rocks and carbonatites. In this sense, this work focuses on the geochemical exploration of REE in the complexes of alkaline igneous rocks and carbonatites from different periods, which emerge on the island of Fuerteventura (Fig. 1). Indeed, these rocks appear both in the Oligocene (34 to 23 Ma, group of submarine volcanic rocks, ultra-alkaline and plutonic complex of the basal complex), in the Miocene (23 to 12 Ma, shield volcanic complexes) and in the Pliocene-Quaternary (< 5.3 Ma, volcanic rejuvenation group).

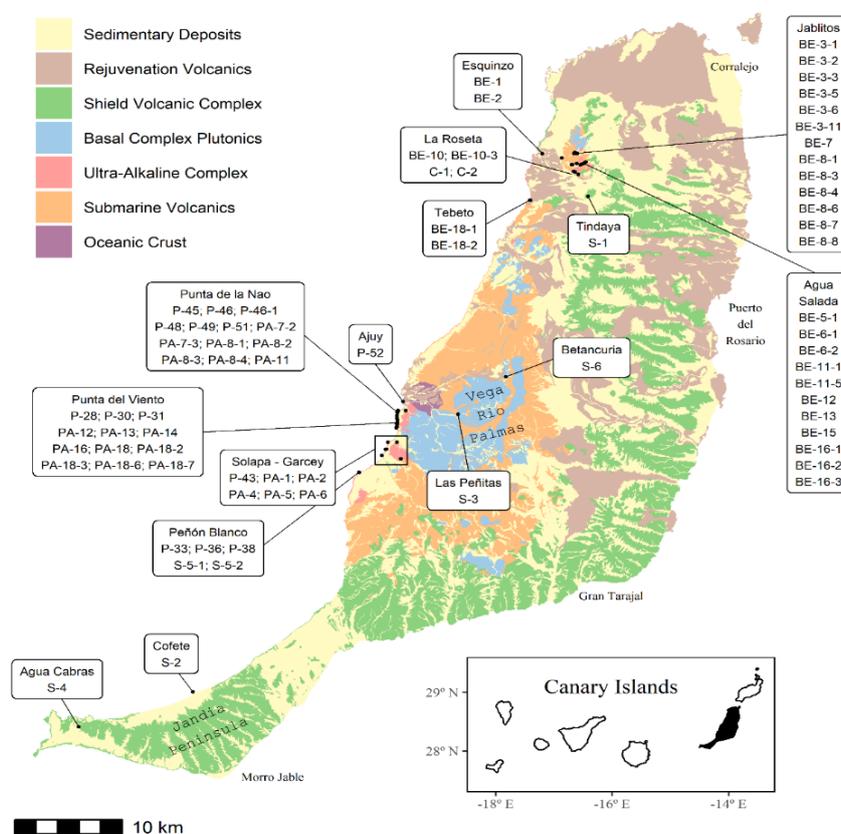


Fig 1. Geological map (simplified) of Fuerteventura Island with sample location. Situation map in the Canary archipelago (inset).

A total set of 72 collected samples of alkaline igneous rocks and carbonatites, and 2 sedimentary calcretes from Fuerteventura was analysed for geochemistry. Samples were prepared in the IOCAG geological facilities and sent to the Activation Laboratories Ltd. in Canada. Whole-rock composition data of 69 chemical elements were gained for every sample (ICP and INAA techniques) including major, minor and trace elements (eight REE included).

RESULTS

Geochemical diagrams were plotted for both igneous rocks and carbonatites. Geochemical classification of igneous rocks with binary diagrams (Total Silica-Alkalis, TAS of Le Maître, and R1-R2 of De la Roche) shows the Oligocene ultra-alkaline plutonic complex composed by ultramafic (jiolite, melteigite, theralite and essexite), mafic (syenodiorite), and intermediate-acid (nepheline-syenite and syenite) rocks, within the subsaturated sub-alkaline magmatic series. Carbonatites are calcium- and ferro-carbonatites (alvikites and sövites) and the last to form. These magmatic rocks derived from fractional crystallisation processes are spatially and genetically related, although some of them have experienced subsequent contact and regional metamorphism, metasomatism, and ductile shear deformation processes. The plutonic formation of the basal complex, a posterior Oligocene intrusion, seems to result from other fractional crystallisation process within a different magmatic chamber, ranging from ultrabasic to acidic members (theralite, essexite, alkali gabbro, gabbro, nepheline-syenite and syenite). Miocene felsic rocks come from different magma chambers too, and only the most evolved rocks (syenite and quartz syenites) were analysed. Highest REE concentrations are related to carbonatites ($\Sigma\text{REE} = 511\text{-}7372$ ppm), felsic plutonic rocks ($\Sigma\text{REE} = 51\text{-}2290$ ppm), in contrast to mafic-ultramafic rocks ($\Sigma\text{REE} = 116\text{-}357$ ppm). Light REE predominate over the heavy counterparts ($\text{LREE} / \text{HREE} > 1$) and the most abundant are $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Eu}$. Thus, mantle source and subsaturated alkaline magmas derived from both Oligocene submarine and Miocene subaerial formations were characterised by high contents of light REE whereas low in Y and heavy REE. Besides, chondrite-normalised (Taylor & McLennan, 1985) REE patterns show high values for carbonatites, followed by felsic plutonic rocks, whereas minimum values occur in both mafic and ultramafic rocks, and sedimentary rocks (Fig. 2).

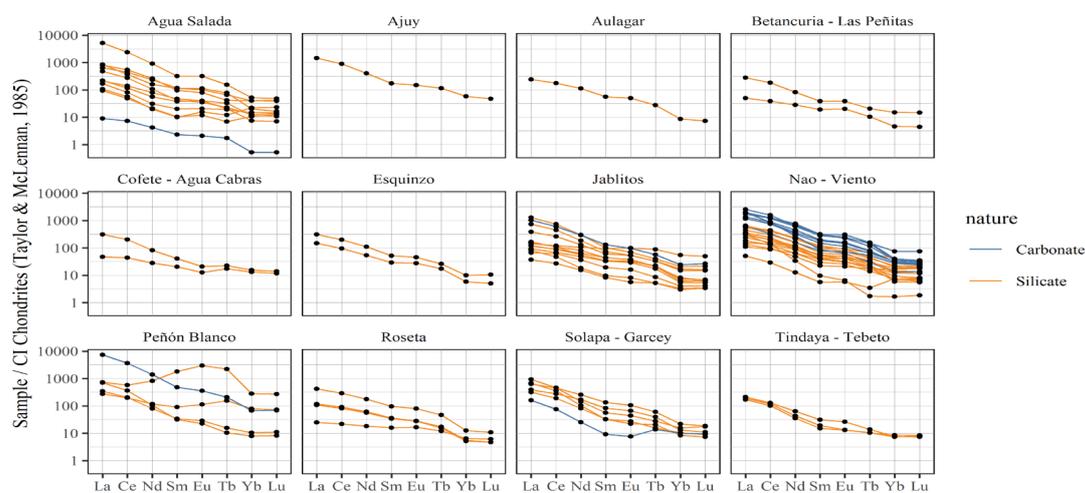


Fig 2. Chondrite-normalised REE diagrams of studied samples from different geographic outcrops of Fuerteventura Island, considering varied rock nature (carbonate rocks in blue/silicate rocks in dark orange).

CONCLUSION

The search of REE concentration anomalies in different rocks from Fuerteventura Island has confirmed that the carbonatite bodies have the highest REE concentrations, followed by felsic plutonic rocks (intermediate and acidic), and, to a lesser extent, by mafic and ultramafic rocks. In addition, LREE predominate over HREE.

REFERENCES

Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. Ed. Blackwell. Oxford, 312 p.

Espectroscopías aplicadas al estudio de materiales arqueológicos fenicios

Noelia Gutiérrez Hernández, María Asunción Alías Linares (*)

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

* corresponding author: aalias@um.es

Palabras Clave: Arqueología, Cerámicas, Análisis DRX, Análisis FRX, Análisis IR. **Key Words:** Archaeology, Ceramics, XRD analysis, XRF analysis, IR analysis.

INTRODUCCIÓN

La existencia de precedentes en el campo de estudio que une Química y Arqueología, conocido popularmente como Arqueometría, es bastante amplio, pues son muchos los hallazgos arqueológicos que se han realizado hasta el momento sobre los que se han efectuado estudios arqueométricos (Cordero Ruiz, 2006).

A pesar de la importancia de los análisis químicos en los estudios arqueológicos, no son estos los únicos estudios capaces de aportar información relevante sobre materiales antiguos. Mediante un reconocimiento visual es posible determinar de forma cualitativa si las cerámicas se sometieron a altas o bajas temperaturas de cocción (Polvorinos del Río, 2003).

Aunque son enormemente extensas las zonas y regiones donde la arqueometría tiene un papel fundamental, en estas investigaciones destaca Cartagena como la ciudad con mayor perfil marítimo arqueológico en la Región de Murcia, así como otros yacimientos localizados en Mazarrón que nos permiten identificar esta zona como una ciudad con un perfil marítimo-arqueológico relevante (Ramallo Asensio & Arana Castillo, 1985). Un claro ejemplo es uno de los últimos hallazgos, donde fueron encontrados dos pecios en La Isla de Mazarrón (Murcia) que contenían cerámicas fenicias, romanas e ibero-púnicas (De Juan Fuertes, 2017). El estudio de cualquier material es de gran importancia para conocer información sobre la época a la que pertenecieron.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este estudio se centra en la civilización de origen fenicio, analizando ocho muestras de cerámicas, cuatro de ellas con desgrasante fino y las restantes depuradas, todas procedentes de uno de los barcos fenicios encontrados en la playa de la Isla (Mazarrón, Murcia).

El análisis con lupa binocular fue llevado a cabo como método de iniciación en la visualización de cada una de las muestras fenicias, ya que permite un correcto y amplio reconocimiento visual. El equipo utilizado fue un microscopio doble o lupa binocular Olympus SZX16. Se realizaron estudios, con diferentes aumentos (2,5x y 1,0x), tanto de la cara externa como interna de cada una de las muestras fenicias. La caracterización de las muestras se hizo mediante análisis termogravimétrico, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. Para ello, se tomaron muestras de cada una de las cerámicas, aproximadamente 1 g, previamente molido y tamizado hasta unas dimensiones menores a 50 µm. Para el análisis térmico las muestras fueron desecadas previamente durante una noche completa a 60 °C y analizadas mediante un analizador simultáneo TGA-DTA, modelo SDT 2960 de TA Instruments, en atmósfera de aire, con un rango de temperatura entre 10°C y 1000°C y una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. La difracción de rayos X se realizó con un difractómetro de rayos X de polvo Bruker D8 ADVANCE y la fluorescencia de rayos X con un espectrómetro Bruker S4 Pioneer. Finalmente, se realizó la técnica de IR sobre cada una de las muestras de cerámicas fenicias mediante un espectrofotómetro IR Perkin Elmer 1430.

RESULTADOS

El análisis macroscópico “de visu” y microscópico con lupa binocular de las muestras cerámicas fenicias con desgrasante fino mostró una coloración anaranjada en todas las muestras con una distribución aleatoria de

pequeños fragmentos de minerales con diferentes tonalidades, mientras que las muestras cerámicas depuradas mostraron una coloración más intensa, una mayor homogeneidad superficial y pequeños fragmentos de menor tamaño.

Los resultados térmicos obtenidos fueron bastante similares para todas las muestras de cerámicas fenicias analizadas, con un porcentaje de agua de hidratación relativamente bajo (1 %), lo cual indicó que las muestras fueron desecadas correctamente, y un porcentaje de carbonatos inferior al 5 %. Además, podemos resaltar que se observan pequeñas ganancias de peso, lo cual es debido principalmente a oxidaciones.

El estudio por difracción de rayos X muestra que los minerales mayoritarios son cuarzo y anortita seguidos de albita, diópsido, moscovita y biotita, apareciendo también trazas de hematites ligeramente superiores en las muestras de cerámicas depuradas. El porcentaje de cuarzo está comprendido entre el 39 % y el 58 %. El porcentaje de anortita varía entre el 23 % y el 33 %.

La Tabla 1 recoge los resultados de los óxidos mayoritarios obtenidos por fluorescencia de rayos X y son acordes con la mineralogía encontrada en las muestras, no observándose diferencias significativas entre las muestras con desgrasante fino (muestras 1 a 4) y las depuradas (muestras 5 a 8).

Muestra	1	2	3	4	5	7	8
Na ₂ O	1,00	0,61	1,04	0,56	1,68	1,28	0,95
MgO	2,86	2,92	2,89	3,55	2,50	2,74	2,86
Al ₂ O ₃	20,16	18,28	15,88	18,07	21,94	17,70	18,38
SiO ₂	53,40	51,91	52,72	49,40	47,87	56,52	56,53
SO ₃	1,14	3,66	2,06	0,35	1,17	1,44	1,14
K ₂ O	2,25	2,08	2,41	2,51	3,58	2,86	2,91
CaO	6,28	4,50	9,93	8,13	4,75	6,05	5,72
Fe ₂ O ₃	8,44	8,16	7,54	8,97	11,12	7,99	7,91

Tabla 1. Resultados de los análisis de FRX de los óxidos mayoritarios (% en peso).

Los espectros de infrarrojo mostraron las bandas de los enlaces Si-O del cuarzo a 720 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹, aproximadamente y los enlaces Si-O de anortita a valores de 1020 cm⁻¹ y 460 cm⁻¹. Las bandas a 3600 cm⁻¹ se asignan a grupos OH estructurales y en torno a 1620 cm⁻¹ aparecen las bandas OH procedentes del agua. En algunos casos, se observan bandas del enlace C-H carbonilo a 2600 y 2300 cm⁻¹, aproximadamente.

CONCLUSIONES

Las muestras cerámicas fenicias, tanto depuradas como no depuradas, son muy similares. Los minerales mayoritarios son, en todas las muestras, silicatos, con predominio de cuarzo y se detecta la presencia de otros tipos de minerales no silicatos, principalmente hematites; el agua de hidratación es muy escasa en todas las muestras y el porcentaje de carbonatos inferior al 5 % observándose pequeñas ganancias de peso.

REFERENCIAS

- Cordero Ruiz, T. (2006): La arqueometría de materiales cerámicos: una evaluación de la experiencia andaluza. Trabajos de prehistoria, **63**, N°1.
- De Juan Fuertes, C. (2017): Los pecios de Mazarrón y la familia arquitectónica ibérica. Los ejemplos más antiguos de la arquitectura naval indígena en la Península Ibérica. Mazarrón II, 229-251.
- Polvorinos del Río, A.J., Flores, V., Tabales, M.A., Hernández, M.J. (2003): Caracterización y tecnología de materiales cerámicos romanos de los ss. I a III d.c procedentes del Hospital de las Cinco Llagas de Sevilla. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **42**, 93-99.
- Ramallo Asensio, S.F. & Arana Castillo, R. (1985). La minería romana en Mazarrón (Murcia). Aspectos arqueológicos y geológicos. Anales de Prehistoria y Arqueología, **1**, 49-68.

Transformaciones microtexturales de esmectita a illita, en presencia de amonio

F. Javier Huertas (1), María José Bentabol (2*), Alexander E.S. Van Driessche (1)

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

(2) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

* corresponding author: bentabol@uma.es

Palabras Clave: Esmectita, Illita, TEM, Amonio. **Key Words:** Smectite, Illite, TEM, Ammonium.

INTRODUCCIÓN

Durante la diagénesis se producen reacciones que afectan tanto a los filosilicatos como a la materia orgánica, ligadas a la generación de hidrocarburos, que lleva a la fijación de amonio en las illitas y en las micas (Williams & Ferrell, 1991). Además, los minerales del grupo de las esmectitas sufren reorganizaciones estructurales que implican el aumento de carga tetraédrica y la adsorción y fijación de K^+ (NH_4^+), que lleva a la formación de capas de illita en interestratificados illita/esmectita (I/S) e illita. Los mecanismos de reacción propuestos se basan en dos procesos: i) disolución/re-precipitación y ii) transformación en estado sólido. Importante, en condiciones neutras el amonio puede actuar como un ácido débil en solución y contribuir a la disolución de la esmectita.

Con objeto de estudiar la posible influencia del NH_4^+ en la reacción de illitización de la esmectita, se ha llevado a cabo la caracterización de una serie de filosilicatos obtenidos por tratamiento de esmectitas (montmorillonita) en condiciones hidrotermales, a partir de sistemas con contenido variable en amonio.

METODOLOGÍA

Como material de partida se ha utilizado una bentonita natural (Cabo de Gata, Almería). Los experimentos se han realizado en el sistema químico $(NH_4)O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, a distintas temperaturas (100, 150 y 200 °C \pm 3°C), tiempo de reacción entre 15 y 90 días y dos concentraciones de amonio (0,1 y 0,2 M). La caracterización de los productos sólidos de las reacciones se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y microscopía electrónica analítica (HRTEM/AEM). Las muestras, para su observación, se embutieron en resina de epoxi, y para los análisis se prepararon depositando los cristales sobre una rejilla de Cu a partir de una suspensión de etanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, las muestras observadas consisten en cristales subparalelos con bajo ángulo de contacto y tamaños que van desde los 10 a los 100 nm, y que aumentan con el incremento de la temperatura de reacción. Las partículas muestran morfologías y estructuras diversas: a) paquetes de partículas curvadas con espaciados de entre 12 y 15 Å, que se hacen constantes a 12 Å y pierden curvatura con el aumento de temperatura, correspondientes a esmectitas; b) paquetes de espaciados de 10-12,5 Å, que se asocian a la presencia de interestratificados desordenados y secuencias ordenadas illita-esmectita; c) láminas delgadas o paquetes planares de espaciado \sim 10 Å, intercalados entre las láminas de esmectita, que aparecen como paquetes aislados en las muestras a 200 °C; d) partículas poligonales identificadas como feldspatos amónicos y/o potásicos y ceolitas (Fig. 1).

La composición química de las partículas curvadas es similar a la de la esmectita natural, con contenidos en Si en el rango 3,78-3,96 átomos por fórmula unidad (apfu), siendo la mayor diferencia la presencia de amonio; los análisis de las partículas delgadas muestran menores cantidades de Si (3,50-3,70 apfu) y más elevadas en Al^{IV} ($>0,30$ apfu), acompañado de un incremento en la presencia de los cationes interlaminares, consistente con las láminas illíticas.

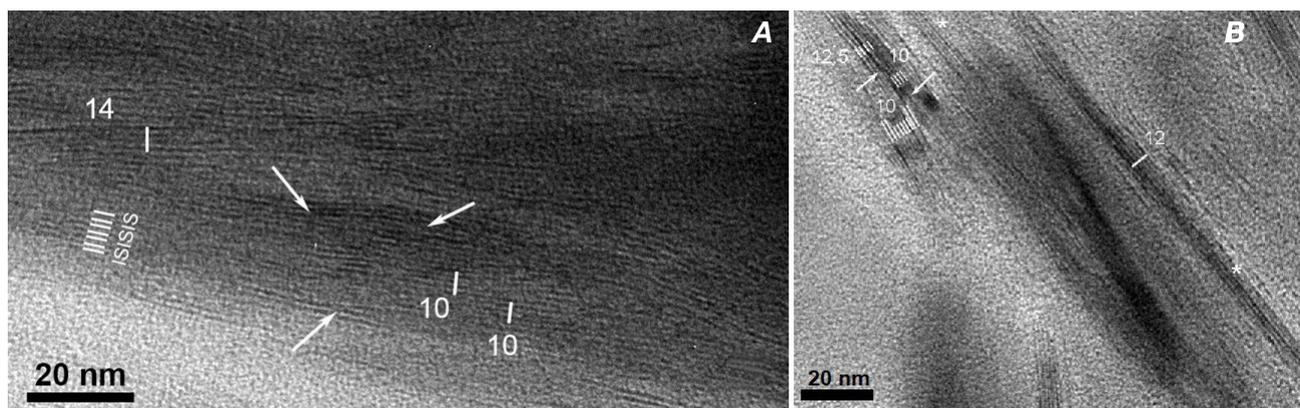


Fig 1. Imagen de alta resolución de partículas de la muestra: (A) a 100 °C y 90 días de reacción, donde se observa una partícula de aproximadamente 50 nm de espesor compuesta por dominios esmectíticos (14 Å) e illíticos (10 Å), así como una secuencia ordenada de láminas de I/S. Las flechas indican terminaciones de láminas, que pueden representar los frentes de reacción esmectita a illita; (B) a 200 °C y 90 días de reacción, en la que se observa una transformación a lo largo de la lámina desde esmectita (12,5 Å) a illita (10 Å) y la sucesiva separación de esta. Los asteriscos indican áreas con espaciados <10 Å, que indica procesos de reorganización asociados a la reacción esmectita-illita.

CONCLUSIONES

A escala nanométrica la disolución de esmectita y la fijación de amonio producen una transformación lámina a lámina de esmectita a illita con un incremento del Al tetraédrico en las capas illíticas y la formación de interestratificados desordenados I/S, que posteriormente da lugar a illita. Nuestros resultados muestran que la presencia de amonio contribuye a estabilizar y favorecer la reacción esmectita-illita, siendo los factores más relevantes el incremento de temperatura y de la concentración de amonio, manifestándose en el aumento de los paquetes, en la disminución de la curvatura de los mismos, en la regularización de los espaciados y en la disminución de la presencia de interestratificados frente al aumento de los paquetes de illita (Bentabol et al., en preparación).

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado como parte del Proyecto PY20_01389 financiado por Junta de Andalucía-Consejería de Economía y Conocimiento y por “FEDER una manera de hacer Europa”.

REFERENCIAS

- Bentabol M., Huertas, F. J., Van Driessche, A.E.S. (en preparación): Illitization of montmorillonite in ammonium solutions under hydrothermal conditions.
- Williams L.B. & Ferrell R.E. (1991): Ammonium substitutions in illite during maturation of organic matter. *Clays Clay Miner.*, **39**, 400-408. DOI: 10.1346/CCMN.1991.0390409.

The effect of temperature on the preparation of hydrocalumite under microwave irradiation from aluminum saline slag

Alejandro Jiménez (1*), Alexander Misol (1), Miguel Ángel Vicente (1), Vicente Rives (1), Antonio Gil (2)

(1) GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

(2) INAMAT2, Departamento de Química Aplicada. Universidad Pública de Navarra, 31006, Pamplona (España)

* corresponding author: alejm@usal.es

Palabras Clave: Escoria salina, Recuperación de Aluminio, Hidróxidos Dobles Laminares, Hidrocalumita, Envejecimiento por microondas, Cristalinidad. **Key Words:** Saline slag, Aluminum recovery, Layered Double Hydroxide, Hydrocalumite, Microwaves ageing, Crystallinity.

INTRODUCTION

Secondary Aluminum Production (SAP) is based on one of the most interesting properties of aluminum: it can be recycled an infinite number of times without losing its properties and quality compared to aluminum produced from bauxite by combination of Bayer and Hall–Héroult processes (Primary Aluminum Production) (Gil, 2005). Different types of wastes are generated during primary and secondary aluminum production (Jiménez et al., 2022). One of the most hazardous is salt cake, which contains a large amount of aluminum, that can be recovered by acid or alkali extraction processes (Jiménez et al., 2022) and the extraction solutions can then be used as sources in the preparation of compounds based on this metal, such as zeolites and Layered Double Hydroxides (LDHs) (Jiménez et al., 2021a; 2021b).

Layered Double Hydroxides (LDH) are anionic clays with a general formula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^n]_{x/n} \cdot mH_2O$, where M(II) and M(III) are divalent and trivalent cations and A is the interlayer anion (Rives, 2001). When the divalent cation is Ca^{2+} , the trivalent cation is Al^{3+} , and the anion is chloride, the LDH is called hydrocalumite ($Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$). The effect of the reaction temperature on the properties of hydrocalumite prepared under microwave (MW) irradiation was studied.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The solids were prepared by the coprecipitation (Rives, 2001) method from an Al^{3+} solution obtained after treating an aluminum slag with aqueous NaOH under reflux conditions and the subsequent removal of silicon species by precipitation upon addition of HCl up to $pH = 1$ (Jiménez et al., 2021b), the resulting supernatant was submitted to a microwave (MW) treatment. Characterization of the obtained solid was carried out by powder X-ray diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy, element chemical analysis, electron microscopy and N_2 adsorption–desorption at -196 °C. The sample obtained without MW treatment was denoted as ST, and those obtained after MW treatment were denoted as MW – T, T being the temperature treatment in Celsius.

RESULTS AND DISCUSSION

Following the methodology reported by Jiménez et al. (2022), the aluminum content in the final acid aluminum-containing solution was 7260 mg/L. The PXRD patterns of the solids are shown in Figure 1. Calcite ($CaCO_3$), katoite ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$) and hydrocalumite were detected in the solids. Hydrocalumite was detected in all samples, while calcite was only detected in samples ST and MW–90, and its formation may be due to exposure to atmospheric CO_2 during sample handling. Although the synthesis was carried out under N_2 , the reaction mixture was exposed to the atmosphere during handling mainly in the last centrifugation step, and the most alkaline solids may fix enough CO_2 to form detectable amounts of calcite. Katoite was clearly detected in samples MW–100 and MW–110, and with very low intensity in MW–120. Hydrocalumite was the only phase detected in samples MW–125 and MW–130.

The main difference between both samples was the crystallinity, this being higher for sample MW-125. Hydrocalumite and calcite were formed in the sample without MW treatment.

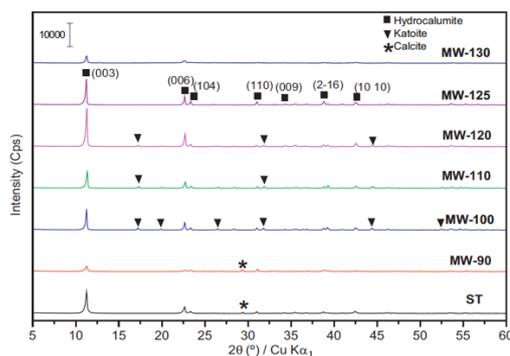


Fig 1. X-ray patterns of the prepared solids.

The theoretical *a* and *c* crystal parameter values for hydrocalumite were 5.75 Å and 23.49 Å, respectively. These cell parameters were calculated for the synthesized solids from the interplanar distances of planes (110), and (003) and (006) ($a = 2d(110)$ and $c = 3/2[d(003) + 2d(006)]$) respectively (Table 1). Cell parameter *a* varied between 5.75 and 5.77 Å, very close to the theoretical one. Similarly, the *c* value varied between 23.51 and 23.63 Å, being very similar, although very slightly higher than the theoretical value. Table 1 also shows the crystallite size (*D*) of the samples (calculated from Scherrer's Equation) along the stacking direction (*d*(003)) and direction (110) (*d*(110)).

Sample	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D</i> ₍₀₀₃₎ (nm)	<i>D</i> ₍₁₁₀₎ (nm)
ST	5.77	23.63	45	85
MW -90	5.75	23.59	29	65
MW-100	5.76	23.61	74	100
MW-110	5.75	23.51	60	102
MW-120	5.77	23.57	62	241
MW-125	5.76	23.63	87	189
MW-130	5.75	23.60	49	110

Table 1. Parameters determined for the synthesized solids.

The results showed that the use of the extracted aluminum solution allowed the obtention of hydrocalumite by the coprecipitation method and that the temperature of the MW ageing treatment had a large effect on the formation of side phases, in addition to hydrocalumite.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from Universidad de Salamanca (Programa I-B2). A.J. thanks University of Salamanca and Banco Santander for a PhD contract. A.G. also thanks Banco Santander for funding through the Research Intensification.

REFERENCES

- Gil, A. (2005): Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8852–8857. DOI: 10.1021/ie050835o.
- Jiménez, A., Misol, A., Morato, A., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A. (2021a): Synthesis of pollucite and analcime zeolites by recovering aluminum from a saline slag. *J. Clean. Prod.*, **297**, 126667. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126667.
- Jiménez, A., Misol, A., Morato, A., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A. (2021b): Optimization of hydrocalumite preparation under microwave irradiation for recovering aluminum from a saline slag. *Appl. Clay. Sci.*, **212**, 106217. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106217.
- Jiménez, A., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A. (2022): A comparative study of acid and alkaline aluminum extraction valorization procedure for aluminum saline slags. *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 107546. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107546
- Rives, V. (2001): Layered Double Hydroxides, *Nova Sci. Pub.*, New York, 8-41.

Analysing oxygen and hydrogen isotopes in clay minerals from Lower Cretaceous palaeosols by NanoSIMS: first palaeoclimatic results

Elisa Laita (1*), Maria Angels Subirana (2), Dirk Schaumlöffel (2), Alfonso Yuste (1), Blanca Bauluz (1)

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

(2) 2CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, 64000 Pau (France)

* corresponding author: laita@unizar.es

Key Words: Isotopes, Kaolinite, NanoSIMS, Smectite.

INTRODUCTION

Oxygen and hydrogen isotopic values have been widely used to characterize clay minerals and infer their origin (e.g., Sheldon & Tabor, 2009; Kuligiewicz et al., 2021). Nevertheless, palaeosols can contain not only authigenic clay minerals but also detrital and/or diagenetic ones. Together with the frequently micrometric or nanometric size of the clay minerals, this can generate difficulties during isotopic analyses by conventional spectroscopies (Kuligiewicz et al., 2021). To avoid this problem, in this study we use nanoscale secondary ion mass spectrometry (NanoSIMS) to analyse authigenic clay minerals (kaolinite and smectite) included in palaeosol levels from early Barremian (Lower Cretaceous) continental profiles located in the SE of the Iberian Chain (NE Spain).

MATERIALS AND METHODS

The palaeosol levels are composed of nanometre-sized authigenic minerals (kaolinite, smectite, goethite, hematite, anatase and rutile), detrital quartz and illite, and calcite nodules (Laita et al., 2020). The samples under study come from different palaeosol levels included in two continental profiles (labelled ALC and JO), which were previously studied by Laita et al. (2020). Three samples come from lower, middle, and upper palaeosol levels included in the ALC profile (ALC-1, ALC-4, and ALC-8, respectively), and two samples from lower and upper palaeosol levels included in the JO profile (JO-1 and JO-5, respectively). The samples were selected due to their high kaolinite and smectite contents, whose oxygen and hydrogen isotopic composition can provide palaeoenvironmental and palaeotemperature information. Thin sections of the samples were previously studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) to find kaolinite- and smectite-rich areas in each sample suitable for the isotopic analyses. Pure kaolinite and smectite powder standards were also previously analysed in a reference laboratory to calibrate the instrumental mass fractionation. The thin sections were heated at 150 °C for a minimum of 2 h to remove the interlayer and absorbed water in the clay minerals, and subsequently they were gold-coated and placed in the NanoSIMS vacuum chamber to prevent water reabsorption. Isotopic analyses were carried out at different selected points of the samples containing kaolinite or smectite. Several spots of 1 µm² were analysed in each sample with 32 x 32 pixels and a dwell time of 132 µs/pixel and a Cs⁺ current of 2.0 pA, in 10 blocks of 27 measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

A decrease in the ¹⁸O/¹⁶O and D/H ratios is observed in both profiles (Fig. 1). The kaolinite ¹⁸O/¹⁶O and D/H ratios from sample ALC-1 (2.03x10⁻³ and 1.45x10⁻⁴, respectively) are higher than those of the kaolinite from sample ALC-4 (¹⁸O/¹⁶O = 2.02x10⁻³ and D/H = 1.43x10⁻⁴), and the latter are also higher than the smectite ¹⁸O/¹⁶O and D/H ratios from sample ALC-8 (2.01x10⁻³ and 1.27x10⁻⁴, respectively). Comparing the ALC with the JO profile, the kaolinite from sample JO-1 presents higher ¹⁸O/¹⁶O and D/H ratios (2.15x10⁻³ and 1.62x10⁻⁴, respectively) than the kaolinite from samples ALC-1 and ALC-4, whereas the smectite from sample JO-5 presents somewhat higher ¹⁸O/¹⁶O and D/H ratios (2.02x10⁻³ and 1.32x10⁻⁴, respectively) than the smectite from sample ALC-8, but the differences in the smectite ratios between the samples from the ALC and JO samples are much

lower than the differences in the kaolinite ratios. The higher ratios in the kaolinite from sample JO-1 may be due to diagenetic processes, which could have affected this kaolinite after soil formation, altering its isotopic signature. This is also supported by mineralogical data (e.g., larger crystal sizes and higher crystallinity) (Laita et al., 2020). For this reason, the isotopic results obtained in this sample were not used for palaeoclimatic deductions.

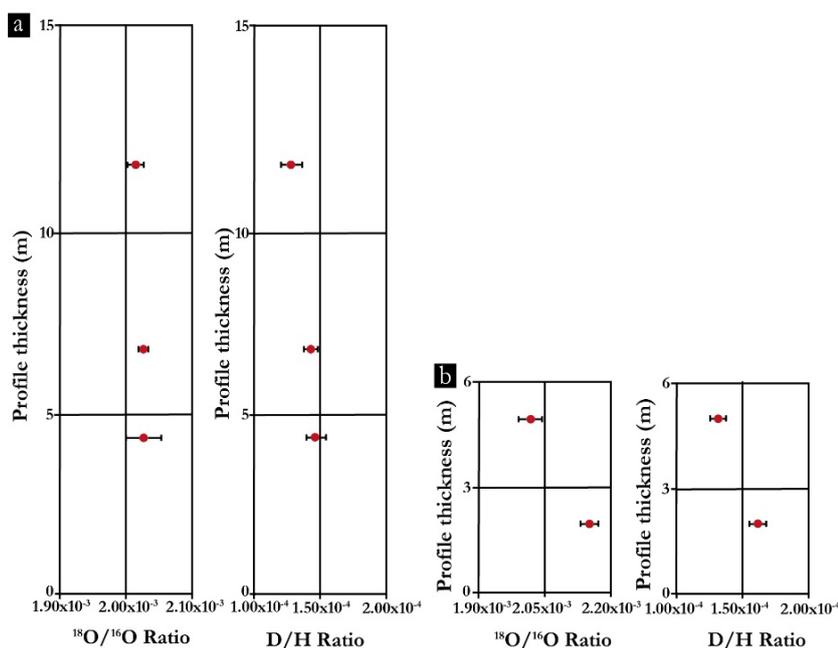


Fig 1. Average $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H ratios obtained in the palaeosol samples under study showing a decrease from bottom to top in the ALC (a) and JO (b) profiles.

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ values obtained for kaolinite and smectite in the different samples are as follows: $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=17.6\text{‰}$; $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}=-82.3\text{‰}$ (for kaolinite in sample ALC-1), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=15.8\text{‰}$; $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}=-96.6\text{‰}$ (for kaolinite in sample ALC-4), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=10.6\text{‰}$; $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}=-179.7\text{‰}$ (for smectite in sample ALC-8) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=12.5\text{‰}$; $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}=-167.0\text{‰}$ (for smectite in sample JO-5). These values are consistent with crystallization in a weathering environment. The calculated temperature for kaolinite formation is 21–22 °C, whereas for smectite it is 16–17 °C. These data agree with a climatic change from bottom to top in the ALC and JO profiles, as was deduced by Laita et al. (2020) using mineralogical tools.

CONCLUSIONS

The high resolution of NanoSIMS has allowed us to undertake isotopic analysis of different clay minerals separately, as well as differentiating between authigenic and diagenetic kaolinites. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values obtained for authigenic kaolinite and smectite in the palaeosol samples indicate formation during weathering processes at the Earth's surface, pointing to a decrease in the temperature from 21–22 °C to 16–17 °C in the SE area of the Iberian Chain during the early Barremian. NanoSIMS thus proves to be a useful tool for the isotopic study of nanometre-sized clay minerals.

REFERENCES

- Kuligiewicz, A., Środoń, J., Liivamägi, S. (2021): Oxygen isotopic compositions of end-members in a multicomponent mixture: Ediacaran weathering material from the East European Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **306**, 245–262. DOI: 10.1016/j.gca.2021.04.013.
- 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: doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105673.
- Sheldon, N. D. & Tabor, N. J. (2009): Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Sci. Rev.*, **95**, 1–52. DOI: 10.1016/j.earscirev.2009.03.004.

Evidencias mineralógicas de la fuente de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Rafael León (*), Francisco Macías, Carlos R. Cánovas, Ricardo Millán-Becerro, Jonatan Romero-Matos, José Miguel Nieto

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

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

Palabras Clave: Poderosa, Perrunal, Lixiviados ácidos, Minerales de tierras raras. **Key Words:** Poderosa, Perrunal, Acid leachates, Rare earth minerals.

INTRODUCCIÓN

Las tierras raras (REE) son elementos con una creciente demanda debido a su importancia en un gran número de aplicaciones tanto en el sector tecnológico (imanes permanentes, componentes electrónicos, iluminación LED, etc.) como en los sectores nuclear, militar, aeroespacial o médico. La necesidad de estos elementos, junto con su riesgo de suministro en un mercado monopolizado, ha hecho que la búsqueda de fuentes secundarias sea una prioridad estratégica a nivel mundial (Binnemans et al., 2013). La potencialidad de los drenajes ácidos de mina (AMD) como fuente estratégica secundaria de REE ha sido recientemente estudiada (León et al., 2021a). Estos lixiviados suponen una gran preocupación por la liberación de acidez y contaminantes al medio acuoso, sin embargo, presentan una gran oportunidad de revalorización debido a la alta concentración de REE (varios ordenes de magnitud superior que las aguas naturales) y al enriquecimiento relativo que generalmente presentan en el sector del grupo con más valor económico (REE medias; MREE). A pesar de la importancia que pueden suponer las REE en los AMD, aún es incierta la fuente de estos elementos en las aguas ácidas y el origen de dicho enriquecimiento, si bien, estudios isotópicos recientes sugieren la lixiviación preferencial de fases minerales enriquecidas en MREE (Wallrich et al., 2020).

MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo resume un estudio enfocado en la determinación e identificación de litologías y fases minerales que podrían constituir la fuente del enriquecimiento de REE en los AMD. Para ello, se ha realizado un trabajo de campo intensivo en dos minas de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), Perrunal y Poderosa. La FPI es una de las mayores provincias de sulfuros polimetálicos del mundo. La escasa o nula gestión ambiental de la minería hasta finales del siglo XX ha dejado como resultado un vasto legado de residuos y minas abandonadas, donde se genera hasta 1 m³/s de AMD durante el estiaje. Muestras representativas de las principales litologías (sulfuros y rocas encajantes) de ambas minas han sido sometidas a estudios mineralógicos y químicos detallados a través de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con un equipo de espectroscopía de rayos-X acoplado (EDX), perteneciente a los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

RESULTADOS

La concentración y el patrón de REE en rocas encajantes y sulfuros representativos del entorno de ambas minas, el comportamiento durante la simulación de la lixiviación ácida, y el estudio de las fuentes de AMD en la FPI, han permitido identificar la posible relación entre determinadas litologías y el AMD (León et al., 2021b). En este sentido, las REE se podrían liberar durante la lixiviación conjunta de varias de las litologías mayoritarias en el entorno de la generación del AMD, principalmente pizarras y rocas volcánicas ácidas.

Por otro lado, la identificación de la mineralogía presente en las rocas estudiadas ha puesto de manifiesto la existencia de una gran variedad de minerales con REE, contenidos en las diferentes litologías tanto en mina Perrunal como en mina Poderosa. Los minerales que mayor contenido en REE presentan son fosfatos y carbonatos, y dada su alta

solubilidad en medio ácido, estos minerales parecen ser claros candidatos a la principal fuente de REE de los AMD. En este sentido, se ha observado una cantidad destacable de fosfatos enriquecidos en REE ligeras (LREE) (monacita; $(\text{Ce,Nd,La,REE})\text{PO}_4$), que aparecen de manera sistemática en rocas pertenecientes a la serie volcánica ácida y a las pizarras de ambas minas.

Por otro lado, fosfatos enriquecidos en REE pesadas (HREE) (xenotima; $(\text{Y,Dy,Er,REE})\text{PO}_4$) han sido localizados en la mayoría de rocas volcánicas ácidas, mientras que carbonatos de REE (parisita; $\text{Ca}(\text{Ce,La,Nd,REE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$) han sido observados en pizarras carbonatadas procedentes de mina Perrunal. Además, se han detectado en todas las litologías otros minerales que, a priori, se han descartado como fuente de REE debido a sus bajas concentraciones (apatito) o a su menor solubilidad bajo condiciones ácidas (zircón). Finalmente, se han encontrado evidencias de la lixiviación preferencial de algunos de estos minerales ricos en REE. En la figura 1 se puede observar la existencia de varias fases de crecimiento en los apatitos de las pizarras carbonatadas de Perrunal (Fig. 1A), quedando separadas ambas fases de crecimiento por la formación de un halo de monacita. Por su parte, en rocas de la serie ácida de mina Perrunal (Fig. 1B), se observa el mismo tipo de apatito, pero dónde dichos halos de monacita han sido lixiviados, quedando sólo pequeños restos ($< 1 \mu\text{m}$) y un ligero enriquecimiento en REE en los bordes del apatito.

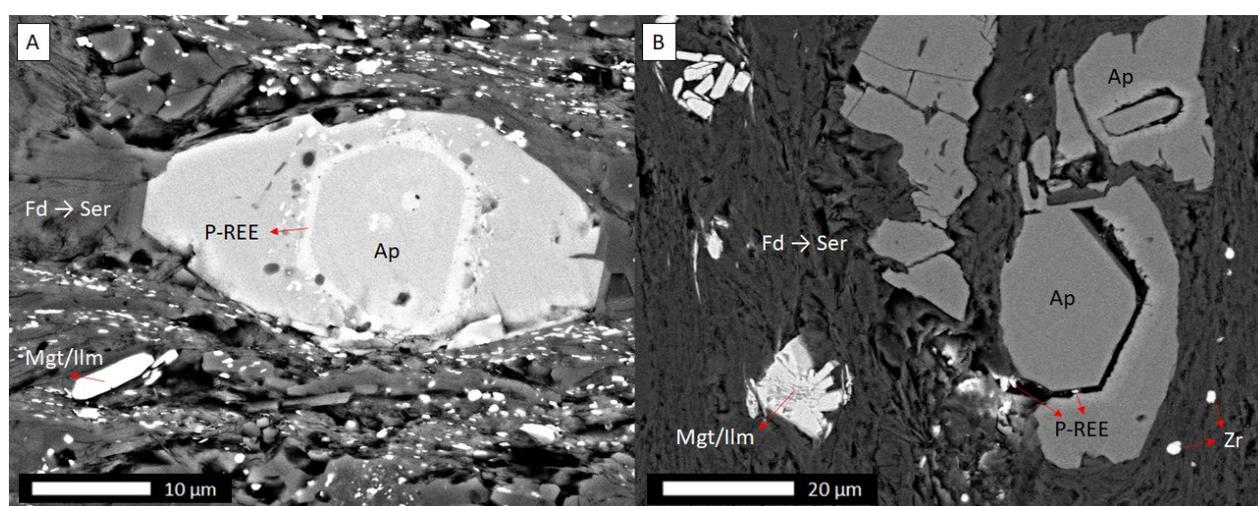


Fig 1. (A) Apatito con halo de P-REE en pizarra carbonatada. (B) Apatito con restos del halo de P-REE lixiviado en roca volcánica ácida. (Perrunal). Fd: feldespato, Ser: sericita, Mgt: magnetita, Ilm: ilmenita, Ap: apatito, P-REE: fosfato de tierras raras.

CONCLUSIONES

Los resultados del estudio químico y mineralógico de las rocas encajantes de mina Poderosa y Perrunal, muestran evidencias de la existencia de cierta variedad de minerales de REE. Además, se han detectado signos de la lixiviación preferencial de dichos minerales, y, por tanto, de su liberación al medio ácido. Estos dos factores parecen confirmar la relación existente entre dichos minerales y el origen de REE y los patrones que presentan en los AMD de la FPI.

REFERENCIAS

- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013): Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.*, **51**, 1-22. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- León, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., Olías, M. (2021a). Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *J. Geochem. Explor.*, **224**, 106742. DOI: 10.1016/j.gexplo.2021.106742.
- , —, Fuentes, J.M., Nieto, J.M. (2021b): Geología y geoquímica de mina Poderosa. Evaluación de la fuente de tierras raras en los drenajes ácidos de mina. *Geogaceta*, **70**, 35-38.
- Wallrich, I.L., Stewart, B.W., Capo, R.C., Hedin, B. C., Phan, T.T. (2020): Neodymium isotopes track sources of rare earth elements in acidic mine waters. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **269**, 465-483. DOI: 10.1016/j.gca.2019.10.044.

Estudio de los materiales de construcción en la Salitrera de Santa Laura (Tarapacá, Chile)

María López Gómez (1*), Giuseppe Cultrone (1*), Patricia Martínez Ramírez (2)

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

(2) Escuela de Ingeniería de la Construcción, Facultad de Ingeniería, Universidad de Valparaíso, 2362905, Valparaíso (Chile)

* corresponding author: cultrone@ugr.es

Palabras Clave: Salitrera, Ladrillos, Morteros, Composición. **Key Words:** Saltpeter works, Bricks, Mortars, Composition.

INTRODUCCIÓN

La Oficina Salitrera de Santa Laura, (región de Tarapacá, norte de Chile), declarada Patrimonio Mundial de la Humanidad en 2005, presenta diferentes materiales de construcción, como la madera de pino de Oregón, estructuras metálicas, ladrillos y morteros. Este trabajo se ha centrado en el análisis del quimismo, mineralogía y textura de muestras representativas de ladrillos y morteros de edificios de la salitrera. Estas construcciones se utilizaron desde 1872 hasta aproximadamente 1950 para procesar el material de la zona, conocido como “caliche”, y extraer el salitre (nitratos de potasio y de sodio), sal comúnmente utilizada como fertilizante y el yodo, elemento utilizado principalmente en medicina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado un total de 11 muestras provenientes de la Salitrera de Santa Laura. De ellas 6 son ladrillos y 5 son morteros. Las muestras se analizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX, Zetium), difracción de rayos X (DRX, PANalytical X'Pert) y microscopía óptica de polarización (MOP, Carl Zeiss Jenapol-U).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los elementos mayores por FRX ha revelado que los ladrillos son ricos en SiO_2 . En los morteros la pérdida por calcinación (LOI) puede superar el 40 % y este valor tan alto se explica con la liberación de CO_2 por parte de los carbonatos.

En todos los ladrillos se ha identificado por DRX cuarzo y mullita. La mullita es indicativa de una temperatura de cocción superior a 900 °C (Cultrone et al., 2001). Además, en algunas muestras se han identificado también halita, nitratina, yeso y calcita. Estos minerales se deben a precipitaciones en los poros y fisuras de los ladrillos de fases secundarias. Mediante MOP se han identificado cristales de cuarzo y plagioclasas, y fragmentos de ladrillos (chamota). La porosidad es principalmente de tipo fisural (Fig. 1).

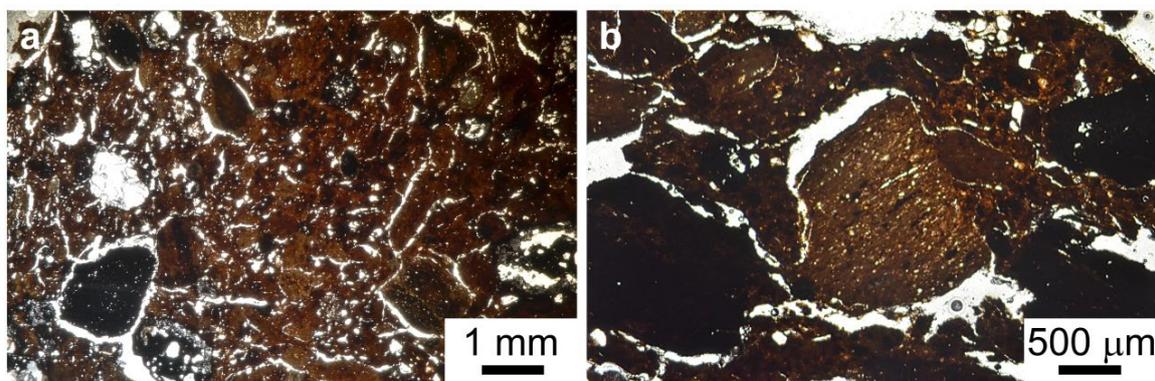


Fig 1. Fotografías de MOP de muestras de ladrillos. En la imagen “a” se observan poros y fisuras en uno de los ladrillos estudiados. En el centro de la imagen “b” se reconoce un fragmento de chamota.

Los morteros muestran una mayor variedad mineralógica respecto a los ladrillos. En todas las muestras se han identificado halita y plagioclasas, y en algunas aparece también calcita. La presencia de halita en estos morteros puede deberse al uso de los materiales de la zona ricos en NaCl o al empleo de agua de amasado de baja calidad y rica en sal. Casi todas las muestras presentan abundantes sulfatos, como yeso, anhidrita o glauberita lo que sugiere que éstos sean morteros de yeso. Sin embargo, en muchas de estas muestras la anhidrita es la única fase de sulfato de calcio o es la mayoritaria. Una posibilidad es que se formase anhidrita a partir de la deshidratación del yeso, para lo que hacen falta temperaturas superiores a 100 °C (Seufert et al., 2009). Se piensa que los morteros en la salitrera no estuvieran expuestos a temperaturas tan altas. Otra posibilidad es que el paso de yeso a anhidrita se produjera a temperaturas más bajas, debido a la alta salinidad de los morteros y a una alta humedad ambiental (Ossorio et al., 2014; Reigl et al., 2022), al estar ubicadas las muestras en la Casa del Yodo, edificio en cuyo interior se encontraban los estanques de reacción.

A la hora de estudiar los morteros es importante tener en cuenta las técnicas constructivas de la zona. En las salitreras chilenas era común el uso del “concreto pampino”, un hormigón que se obtenía mezclando tierras locales, áridos procedentes de desechos industriales y cemento (Alfaro et al., 2016). En efecto, en los difractogramas de los morteros se ha identificado la alita (C_3S).

Texturalmente, los morteros tienen árido con morfología redondeada y compuesto por fragmentos de andesita y, en menor cantidad, dacitas. También se han identificado texturas esferulíticas, posiblemente de lapilli desvitrificado (Clunes Squella, 2018), fragmentos de hornblenda y de ignimbrita con textura de flujo.

CONCLUSIONES

El estudio de los ladrillos y morteros utilizados en la construcción de edificios de la Salitrera de Santa Laura ha permitido establecer una temperatura de cocción de los ladrillos superior a 900 °C gracias a la identificación de la mullita. Texturalmente, los materiales cerámicos presentan una porosidad de tipo fisural.

En los morteros se han identificado halita y plagioclasas, a veces calcita, y en la mayoría se han encontrado también yeso, anhidrita o ambas fases. Un análisis detallado de los difractogramas ha permitido reconocer una fase del cemento, la alita. Su presencia coincide con el llamado “concreto pampino”, término utilizado por los lugareños para denominar a este tipo de mortero.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el grupo de investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía y el proyecto de investigación B-RNM-188-UGR20.

REFERENCIAS

- Alfaro, S., Fleming, W., Chau, S. (2016): Suelo calichal como recurso para la habitabilidad. Cuadernos De Arquitectura. Habitar El Norte, **11**, 29-36.
- Clunes Squella, M. (2018): Análisis de litofacies de la sección superior de los estratos de Sierra de Lagunas (Jurásico Inferior), Región de Tarapacá, Chile. Universidad de Concepción (Chile), 153 p.
- Cultrone, G., Rodríguez-Navarro, C., Sebastián, E., Cazalla, O., de la Torre, M.J. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 621-634. DOI: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0621.
- Ossorio, M., Van Driessche, A.E.S., Pérez, P., García-Ruiz, J.M. (2014): The gypsum–anhydrite paradox revisited. *Chem. Geol.*, **386**, 16-21. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.07.026.
- Reigl, S., Van Driessche, A.E.S., Mehringer, J., Koltzenburg, S., Kunz, W., Kellermeier, M. (2022): Revisiting the roles of salinity, temperature and water activity in phase selection during calcium sulfate precipitation. *Cryst. Eng. Comm.*, **24**, 1529-1536. DOI:10.1039/D1CE01664D.
- Seufert, S., Hesse, C., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J. (2009): Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. *Cem. Concr. Res.*, **39**, 936-941. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.06.018.

Reacciones de carbonatación y descarbonatación en las metaserpentinitas del macizo ultramáfico de Cerro Blanco, Sierra Nevada

Vicente López Sánchez-Vizcaíno (1*), José Alberto Padrón-Navarta (2,3), Casto Laborda López (1), María Teresa Gómez-Pugnaire (4), Manuel Menzel (2), Carlos J. Garrido (2)

(1) Departamento de Geología (Unidad Asociada al IACT-CSIC). Universidad de Jaén, 23700, Linares (España)

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

(3) Géosciences Montpellier. CNRS & Université de Montpellier, Montpellier Cedex 5 F-34095 (Francia)

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

* corresponding author: vlopez@ujaen.es

Palabras Clave: Subducción, Serpentinita, Magnesita, Ciclo del C. **Key Words:** Subduction, Serpentine, Magnesite, C cycle.

INTRODUCCIÓN

En las zonas de subducción, el comportamiento de los oficarbonatos asociados a serpentinitas y sus principales reacciones de deshidratación y descarbonatación vinculadas al metamorfismo progrado son relativamente bien conocidos (Menzel et al., 2019). Por el contrario, las condiciones geológicas y los procesos que conducen a la carbonatación de las metaserpentinitas de la zona de subducción por interacciones fluido-roca apenas se han investigado en detalle. A diferentes profundidades se pueden formar rocas con magnesita —con una composición similar a la de los oficarbonatos— por la reacción entre fluidos derivados de la descarbonatación de metasedimentos con carbonato y las metaserpentinitas de la lámina que subduce, así como por procesos de mezcla tectónica y deformación en la interfaz de la zona de subducción. Posteriormente, estas litologías metasomáticas híbridas sufrirán reacciones de descarbonatación en condiciones progradas o retrógradas que pueden influir en el ciclo profundo del carbono y de otros volátiles que son esenciales para determinar los flujos de carbono en los márgenes convergentes. La evaluación de la importancia de estas reacciones de carbonatación y descarbonatación en metaserpentinitas se puede realizar mediante el estudio de determinados cuerpos de estas rocas que afloran en complejos metamórficos subducidos y posteriormente exhumados. Tal es el caso de los macizos ultramáficos del Cerro del Almirante, Montenegro y Cerro Blanco, pertenecientes al Complejo Nevado-Filábride (CNF) de las Cordilleras Béticas. El último de ellos es el objeto de estudio de esta investigación.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El macizo ultramáfico de Cerro Blanco —también conocido como macizo ultramáfico de Santillana— se localiza en la zona más oriental de Sierra Nevada y aparece situado en la parte superior de la secuencia litológica del CNF. Está constituido por dos tipos principales de rocas ultramáficas que alcanzan un espesor total aproximado de 130 m. En la parte inferior del cuerpo, con un espesor mínimo de 40 m y disposición subhorizontal, se encuentran metaserpentinitas con antigorita (Atg-serpentinitas) ricas en clinopiroxeno, fuertemente foliadas y con una lineación conspicua definida por agregados alargados de magnetita de hasta dos centímetros de largo. En la parte superior, aparecen harzburgitas con clorita (Chl-harzburgita) que presentan mayoritariamente una textura granofélsica de grano grueso, aunque también se pueden encontrar harzburgitas con textura pseudo-spinifex. El contacto entre las dos litologías es neto y se interpreta como el frente de deshidratación en el que tuvo lugar la reacción metamórfica prograda de deshidratación de la Atg-serpentinita para formar Chl-harzburgita durante la subducción (~ 650 °C, 1,7 GPa; Padrón-Navarta et al., 2011). Los boudines de metarrodngitas, de dimensiones decimétricas a métricas, son muy abundantes en las dos litologías ultramáficas y presentan evidencias mineralógicas y texturales que acreditan que alcanzaron también el pico metamórfico en condiciones P-T similares a las de éstas (Laborda López et al., 2018).

El contacto con las rocas encajantes solo se observa bien en el borde más oriental del macizo. Se trata de una zona milonítica, composicionalmente muy heterogénea, de unos 60 m de espesor con una transición hacia una secuencia

litológica cortical del CNF formada, de techo a muro, por mármol dolomítico, gneis con turmalina, micaesquistos claros y, finalmente, una potente secuencia de micaesquistos con grafito de la formación Montenegro.

RESULTADOS

La zona milonítica estudiada comprende niveles intercalados entre sí —de espesor que varía entre pocos centímetros y varios metros— de las siguientes litologías, todas ellas fuertemente deformadas: i) Chl-harzburgitas, que pasan en algunos lugares a lentes de Atg-serpentinita secundaria; ii) mármoles calcíticos y dolomíticos; iii) venas transpuestas de dimensiones métricas englobadas por la foliación milonítica y formadas por cristales centimétricos de magnesita, anfíbol, clorita y magnetita/ilmenita; iv) rocas fuertemente foliadas y recrystalizadas en las que se preservan relictos de magnesita englobados por la foliación y con una fábrica sigmoidea; y v) agregados masivos de morfología irregular compuestos por cristales prismáticos de anfíbol de color verdoso.

El estudio detallado de campo, petrográfico y de la composición química global y mineral de estas rocas ha permitido identificar ciertas observaciones clave para comprender su petrogénesis. Los niveles ricos en magnesita (tipo iii y iv) parecen ser más abundantes cerca de los niveles de mármol y son claramente anteriores a la foliación milonítica. Las rocas de tipo iv presentan una considerable variabilidad mineralógica y textural; ésta puede ser atribuida, en parte, al diferente comportamiento reológico frente a la deformación de los distintos componentes de las venas de tipo iii, lo que dio lugar al desacoplamiento, al menos parcial, por un lado, de los cristales de magnesita y, por otro, de los agregados de anfíbol, clorita y magnetita. Cada uno de estos sistemas evolucionó dando lugar a distintas asociaciones minerales en una secuencia de reacciones metamórficas que pueden ser resumidas cualitativamente como:

- 1) Magnesita \pm anfíbol-clorita-magnetita/ilmenita \rightarrow dolomita (\pm olivino \pm Ti-clinohumita) + fluido pobre en CO₂ \rightarrow tremolita + lizardita + fluido rico en CO₂
- 2) Anfíbol-clorita-magnetita \rightarrow dióxido + clorita + magnetita + H₂O

DISCUSIÓN

Las estructuras de la zona milonítica del macizo del Cerro Blanco indican que ésta se formó durante el proceso de exhumación del cuerpo ultramáfico posterior al pico metamórfico de la subducción. Las grandes venas de magnesita son anteriores a la foliación milonítica y probablemente se formaron durante un evento de carbonatación de la Chl-harzburgita previo a la exhumación, a condiciones próximas a las del pico metamórfico, en el que se vieron involucrados abundantes fluidos ricos en CO₂ y Ca, probablemente procedentes de los metasedimentos encajantes. Durante la exhumación la acción combinada de la deformación y el metamorfismo dieron lugar a procesos de mezcla tectónica y de recrystalización que generaron la zona milonítica estudiada y la secuencia de reacciones 1) y 2). En concreto, la liberación de CO₂ en 1) implica que en los contextos de subducción también los procesos de exhumación de las serpentinitas con carbonato generan reacciones de descarbonatación, descritas aquí por primera vez y que suponen una contribución adicional al ciclo del carbono en los márgenes convergentes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto FEDER-UJA 1263042 con fondos del European Social Fund y el European Regional Development Fund.

REFERENCIAS

- Laborda-López, C., López Sánchez-Vizcaíno, V., Marchesi, C., Gómez-Pugnaire, M.T., Garrido, C.J., Jabaloy-Sánchez, A., Padrón-Navarta, J.A., Hidas, K. (2018): High-P metamorphism of rodingites during serpentinite dehydration (Cerro del Almirez, Southern Spain): Implications for the redox state in subduction zones. *J. Met. Geol.*, **36**, 1141-1173. DOI: 10.1111/jmg.12440.
- Menzel, M.D., Garrido, C.J., López Sánchez-Vizcaíno, V., Hidas, K., Marchesi, C. (2019): Subduction metamorphism of serpentinite-hosted carbonates beyond antigorite-serpentinite dehydration (Nevado-Filabride Complex, Spain). *J. Met. Geol.*, **37**, 681-715. DOI: 10.1111/jmg.12481.
- Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Garrido, C.J., Gómez-Pugnaire, M.T. (2011): Metamorphic Record of High-pressure Dehydration of Antigorite Serpentinite to Chlorite Harzburgite in a Subduction Setting (Cerro del Almirez Ultramafic Massif, Nevado-Filabride Complex, S. Spain). *J. Petrol.*, **52**, 2047-2078. DOI: 10.1093/petrology/egr039.

Mineralogía y cristalografía de esmectitas trioctaédricas

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

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

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

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

* corresponding author: adrianlorenzo@usal.es

Palabras Clave: Esmectita, Trioctaédrica, Difracción de rayos-X, Análisis térmicos. **Key Words:** Smectite, Trioctahedral, X-ray diffraction, Thermal analysis.

INTRODUCCIÓN

Las esmectitas son filosilicatos planares 2:1, que pueden ser trioctaédricas o dioctaédricas, dependiendo, respectivamente, de si las 3 posiciones octaédricas (por media celda unidad), o solo 2 posiciones octaédricas, están ocupadas. De acuerdo con la clasificación recomendada por la AIPEA (Guggenheim et al., 2006), las especies esmectíticas dioctaédricas son la montmorillonita y la beidelita. Por otro lado, las especies esmectíticas trioctaédricas son la saponita y la estevensita. En la naturaleza, las esmectitas dioctaédricas aparecen distribuidas por gran parte de la superficie terrestre, mientras que los depósitos de esmectitas trioctaédricas aparecen en zonas mucho más restringidas. Esta diferencia en la abundancia entre unas y otras se evidencia haciendo un pequeño ejercicio de búsqueda bibliográfica. Si escribimos en el buscador Scopus los términos “montmorillonite*” y “beidellite*” frente a “saponite*” y “stevensite*” el número de resultados es casi 10 veces mayor para los términos dioctaédricos que para los trioctaédricos. Debido a esa relativa escasez de estos minerales, los estudios sobre ellos no son muy numerosos. En este trabajo se estudian bentonitas con alto contenido en esmectitas trioctaédricas, desde el punto de vista mineralógico y cristalográfico.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se han analizado 10 muestras procedentes de 4 países diferentes: España (R4, RESQ y YU15-1), Turquía (KT4, YA3, YD28 y C5), Marruecos (GHA) y Serbia (TOL1 y STA). El análisis de difracción de rayos-X se ha realizado con el difractómetro de polvo Bruker D8 Advance ECO con anticátodo de Cu y equipado con un detector LYNXEYE SSD160 de alta resolución. La microscopía electrónica de transmisión se ha llevado a cabo con un microscopio JEOL 1400, con un sistema de micro-análisis acoplado (AEM), en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME-UCM) Luis Bru. Se han analizado las muestras naturales y homoionizadas con Ca.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 1) reflejan la alta pureza de las esmectitas estudiadas y una característica común para todas las muestras: su media - baja cristalinidad. En todos los casos la reflexión basal aparece como una banda con gran anchura llegando incluso a manifestarse únicamente como una "meseta" en la zona de bajos ángulos (Fig. 1). Esto implica un bajo ordenamiento en el apilamiento de láminas, variando el índice de Biscaye entre 0,89 y 0 para las muestras YU15 y YD28, respectivamente. Dentro de este rasgo común, las muestras se agrupan según la procedencia. En orden creciente de cristalinidad (hay que recalcar que estamos siempre en términos de esmectitas de baja cristalinidad), los 3 grupos que nos encontramos son: 1) las muestras procedentes de yacimientos españoles, a excepción de la muestra YU15-1 que presenta la mayor cristalinidad de todas las muestras estudiadas; 2) las muestras turcas; 3) la muestra GHA procedente de Marruecos y las muestras serbias, con una mayor cristalinidad.

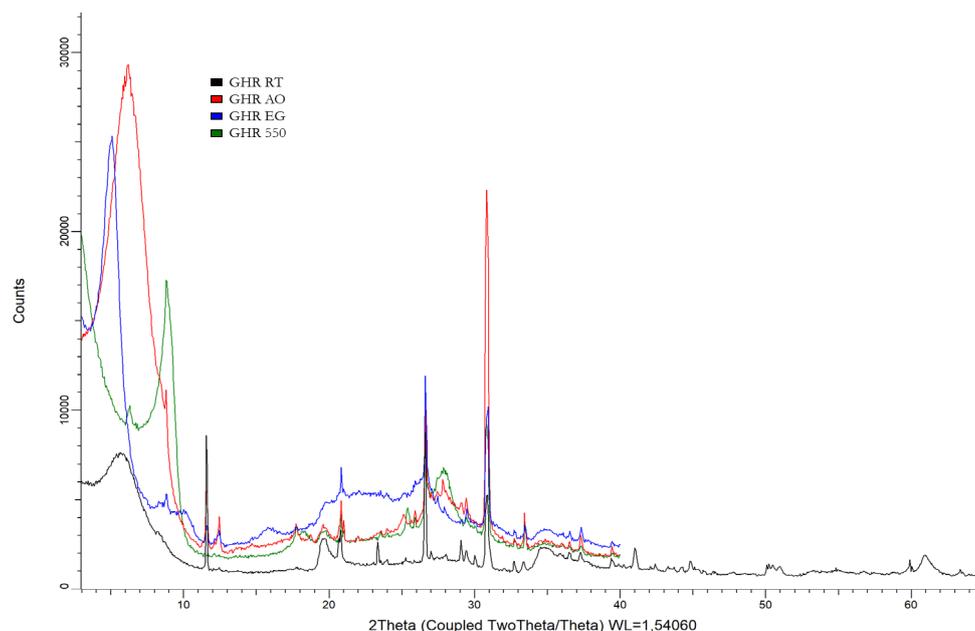


Fig 1. Difractogramas de la muestra GHA de roca total y agregado orientado de la fracción <math>< 2 \mu\text{m}</math>.

De los resultados de los análisis químicos puntuales realizados en microscopía electrónica de transmisión destaca la gran cantidad de Mg^{2+} que tienen estas muestras, lo que hace que en algunos análisis puntuales la suma de cationes octaédricos sea mayor de 6, debido a la existencia de Mg interlaminar. Los problemas de ajuste de las fórmulas estructurales hacen imprescindible la homoionización de las muestras con un catión diferente al Mg con el fin de conocer el número de átomos de Mg que están ocupando posiciones octaédricas y así obtener una fórmula estructural lo más cerca de la realidad posible (García-Romero et al., 2021). Una vez calculadas las fórmulas estructurales de las esmectitas homoionizadas se puede comprobar una gran variabilidad composicional, ya que hay muestras que se acercan a composiciones de minerales fibrosos (sepiolita-palygorskita) y otras se aproximan a los términos saponíticos y estevensíticos de baja y alta carga, siendo por tanto también una característica común la complejidad cristaloquímica.

CONCLUSIONES

Las esmectitas trioctaédricas estudiadas en este trabajo presentan una media - baja cristalinidad observable en la reflexión basal (001) de los difractogramas y frecuentemente aparecen relacionadas con otras arcillas magnésicas (sepiolita-palygorskita). La presencia de Mg como catión interlaminar hace necesaria la homoionización de las muestras para obtener una fórmula estructural fiable. En general se tratan de estevensitas y saponitas con cargas variables, aunque algunas muestras tienden más a composiciones de minerales fibrosos.

Las características observadas en este estudio ponen de manifiesto que las esmectitas trioctaédricas son minerales complejos cristaloquímicamente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con el Proyecto SA 0107P20 de la Junta de Castilla y León y FEDER.

REFERENCIAS

- García-Romero, E., Lorenzo, A., García-Vicente, A., Morales, J., García-Rivas, J., Suárez, M. (2021): On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations. *J. Appl. Cryst.*, **54**, 251-262. DOI: 10.1107/S1600576720016040.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Min.*, **54**, 761-772. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540610.

Estudio arqueométrico del abrigo de arte parietal de Lepenicë (Albania)

Alba Losada García (1), Juan Morales Sánchez-Migallón (1*), Teresa Rivas Brea (2), Mercedes Suárez Barrios (1)

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

(2) Departamento de Enxeñaría dos Recursos Naturais e Medio Ambiente. Universidad de Vigo; 36005, Pontevedra (España)

* corresponding author: juan.morales@usal.es

Palabras Clave: Arqueometría, Lepenicë, Arte parietal; **Key Words:** Archaeometry, Lepenicë, Parietal art.

INTRODUCCIÓN

El panel pintado de Lepenicë es uno de los más importantes de Albania. De hecho, es un yacimiento clave en la prehistoria del arte esquemático mediterráneo (Korkuti, 2008). Pese a que su cronología exacta está aún por determinar, su valor social y cultural es indudable. Además, su entorno inmediato presenta un apreciable valor ecológico y geológico. Se trata de un yacimiento aún poco estudiado y mal documentado desde el punto de vista arqueométrico. Además, ha sufrido grandes daños relacionados principalmente con el abandono y el vandalismo. En la actualidad sigue presentando un riesgo inminente de deterioro, por factores antrópicos y también por la propia alteración natural de la roca sobre la que se dispone el yacimiento, lo que hace que sea aún más vulnerable.

El objetivo general del trabajo es la contribución al conocimiento del arte parietal prehistórico al aire libre en Albania mediante el estudio de las alteraciones presentes en el yacimiento de Lepenicë, así como estudiar la composición de la pintura empleada en el mismo, para proponer y llevar a cabo las mejores técnicas de actuación para la conservación y preservación de este singular yacimiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo parte de las muestras y los datos obtenidos en una campaña de intervención realizada en septiembre de 2019 por un equipo de la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Galicia, en colaboración con Rudenk Ruka, del Instituto Albanés de Arqueología (Tirana), y Kriedjan Çipa, del Departamento de Prehistoria del Instituto Albanés de Arqueología (Albania). Durante la campaña se seleccionaron fragmentos de la roca que actúa como soporte de las pinturas rupestres. Del mismo modo, se recopilaron fragmentos de la roca en aquellas zonas con mayores signos de alteración. Concretamente, muestras procedentes de zonas con costras de color blanquecino por un lado, y muestras procedentes de costras de color negro, por otro. Además, se colectaron fragmentos del material que conforma la pintura roja utilizada en el arte mural. Las muestras fueron estudiadas mediante diversas técnicas de caracterización mineralógica y petrográfica como microscopía óptica polarizada (MOP), difracción de rayos X (DRX), microfluorescencia de rayos X (μ -FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y microespectroscopía Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como cabría esperar por la literatura geológica de referencia, se comprobó que la **roca soporte** sobre la que se dispone el arte mural de Lepenicë corresponde a una caliza bioclástica (con radiolarios, foraminíferos, nummulites, algas y corales) de color claro, con clastos de tamaño milimétrico (Prifti & Andree, 2012); los fósiles se encuentran completos, sin signos de transporte importante, inmersos en una matriz de micrita con baja porosidad, ya que la roca se encuentra bastante recristalizada. Según la textura grano-soportada y la matriz micrítica, las calizas se podrían clasificar como packstone. Desde el punto de vista mineralógico, la roca tiene una composición completamente calcítica, aunque se intuyen trazas de cuarzo (<5 %), probablemente procedente de algún resto detrítico. Por su parte, los análisis de μ -FRX revelan que la composición del carbonato tiene concentraciones, siempre bajas, de Mg, Sr, Fe o Si indicando la presencia de cantidades menores de un silicato, probablemente un

mineral arcilloso bien como componente detrítico o por eluviación en microgrietas. Estas muestras tienen un buen grado de conservación.

Las muestras procedentes de **costras de color blanco** están compuestas por un agregado pulverulento de tono blanquecino, heterogéneo y cohesionado. Los resultados de DRX indican la presencia mayoritaria de calcita, así como cantidades menores de whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ambos oxalatos cálcicos. Las bandas obtenidas mediante FTIR, y relacionadas a los grupos C-H (2918 y 2850 cm^{-1}), C-O del grupo éster (1797 cm^{-1}) y N-H-del grupo amina (2513 cm^{-1}) confirmarían la presencia de organismos colonizadores, como bacterias, hongos microscópicos y/o cianobacterias y algas fototróficas. Si bien la formación de oxalatos de calcio por procesos naturales de biomineralización no tendría por qué comprometer la conservación de la roca (el oxalato de calcio es más insoluble que la calcita y en consecuencia hace a la superficie de la roca más resistente a la disolución por agua), el desarrollo de estos minerales sí que supone un riesgo por la posible alteración mecánica ligada al desconchamiento, que es evidente en el yacimiento.

En el caso de las muestras procedentes de **costras de color negro**, al igual que en las muestras descritas anteriormente, se observa una alteración laminar con fisuras y bordes rellenos de material blanquecino. Los resultados de DRX muestran que la parte superficial de la costra negra contiene calcita y dos polimorfos de sulfato de calcio: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). Sin embargo, hacia la parte interna de la costra negra, se infiere una disminución de la cantidad de calcita y un aumento de yeso y whewellita. La presencia de anhidrita en las muestras con costra negra parece estar relacionada con un proceso de cristalización de yeso y su posterior deshidratación por la realización de fuegos reiterados en el interior del abrigo, que se evidenciaría con la superposición de costras. Este último proceso es considerado altamente dañino para las rocas calcáreas ya que el yeso es unas cien veces más soluble que la calcita y puede ser fácilmente disuelto por el agua de la lluvia provocando pérdidas de material soporte (Sanjurjo et al., 2011).

Los resultados de microespectroscopía Raman muestran la presencia de yeso, ya identificado con otras técnicas, junto con bandas compatibles a las del hollín procedente de la combustión de materiales carbonosos, como materia vegetal, madera, etc. (Goler et al., 2019).

En la superficie de las muestras de **pintura** se observan cristales brillantes y bajo la capa de pintura roja se observa un depósito blanquecino, homogéneo y compacto, de poco espesor. Los resultados de μ -FRX indican que la composición de la muestra es mayoritariamente de Ca (procedente de la roca soporte) y Fe (probablemente relacionado con el uso de un óxido de Fe pulverizado como pigmento), con contenidos menores de Si y Al (probablemente se deban a la utilización de una pequeña cantidad de arcilla como aglutinante).

CONCLUSIONES

El yacimiento arqueológico de Lepenicë es un bien cultural de gran valor patrimonial, no solo por el arte rupestre, sino también por el entorno en el que se encuentra. A pesar de esto, está sometido a un estado de abandono que perjudica gravemente su conservación. Por otra parte, los grafitis y el fuego que tradicionalmente ha llevado asociado por su condición de abrigo han provocado alteraciones irreparables tanto en el soporte como en la pintura.

REFERENCIAS

- Goler, S., Hagadorn, A., Ratzan, D.M., Bagnall, R., Cacciola, A., McInerney, J., Yardley, J.T. (2019): Using Raman spectroscopy to estimate the dates of carbon-based inks from Ancient Egypt. *J. Cult. Herit.*, **38**, 106-117. DOI: 10.1016/j.culher.2018.12.003.
- Sanjurjo, J., Vidal, J.R., Alves, C. (2011): Deposition of particles on gypsum-rich coatings of historic buildings urban and rural environments. *Constr. Build. Mater.*, **25**, 813-822. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.001.
- Prifti, I. & Ută, A. (2012): Relationship of sazeni and Ionian Zones based on biostratigraphical data and tectonic facts. *Oltenia. Studii ūi omunicări. ūtiinŪele Naturii*. Tom. 28, 2. ISSN 1454-6914.
- Korkuti, M. (2008): *Arti Shkëmbor në Shqipëri*. Instituti i arkeologjisë. Tiranë, Shqipëri, 24-27.

Methodological approach for the estimation of the experimental surfactant:clay ratio in the production of large-scale organo-mineral complexes

Fernando Madrid (*), Tomás Undabeytia

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC), Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla (Spain)

* corresponding author: fmadrid@irnase.csic.es

Palabras Clave: Ecuación Langmuir-Scatchard, Adsorción, Surfactantes, Bentonita, Complejos organominerales. **Key Words:** Langmuir-Scatchard equation, Adsorption, Surfactants, Bentonite, Organoclays.

INTRODUCTION

Organoclays are used in the production of nanomaterials in electronic devices, pharmaceutical and cosmetic industry, textile processes, energy, agricultural field, etc. Their relevance is motivated because of its capability to undergo tailor-surface modification by introducing organic functional moieties. Montmorillonite has been extensively the most widely used clay mineral due to its high surface area, high cation exchange capacity and expansive properties. The hydrophilic surface of this mineral can be fully or partially changed to hydrophobic by adsorption of cationic surfactants, usually of the quaternary alkylammonium cation type (QACs). On an industrial scale, it is necessary to use in its production a methodology that allows to establish a priori the surfactant:clay mineral ratios to be used to obtain the expected surfactant loading, in the sorption processes used. This work shows a methodology based on the Scatchard-Langmuir equation.

MATERIALS AND METHODS

The QACs selected were octadecyltrimethylammonium (ODTMA), didodecyldimethylammonium (DDAB), dodecyldimethylammonium (DAB), hexadecyltrimethylammonium chloride (HDTMA) and benzalkonium chloride (BK). A sodium bentonite provided by Clariant Iberica, with a CEC of 0.8 mmol/g, was used. Sorption isotherms of the surfactants on the clay were carried out in triplicate by mixing 15 mL of solutions of each one (0-10 mM) prepared in distilled water with 24 mg of clay. After shaking for 24 h at 20 °C, the suspensions were centrifuged at 12000 g for 10 min, the pellets were dry-frozen and the analyte content determined by elemental analysis of C and N by using a LECO CHNS micro analyser (model TRUSPEC). Modeling of the sorption isotherm was performed by using the Langmuir-Scatchard equation:

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{R_0 * K}{1 + K * L}$$

where L_0 and L denote the molar concentration of total and free surfactant, respectively, R_0 is the molar concentration of sorption sites and K is the binding coefficient.

RESULTS AND DISCUSSION

The fit to the experimental data using the Langmuir-Scatchard equation was very good, with R^2 values ranging between 0.85 and 0.98 (Fig. 1). This theoretical model estimates that there is homogeneity in the adsorption sites and formation of a monolayer resulting in their saturation. This requires an estimation of R_0 which is obtained experimentally through the value reached in the adsorption plateau. Once this data is fixed, the value of K can be easily calculated. With both parameters, the theoretical value can be predicted for other surfactant:clay ratios of those previously used, depending on the loading to be obtained (Table 1). This is crucial to determine in reaction tanks the amount and feasibility of production of organo-mineral complexes.

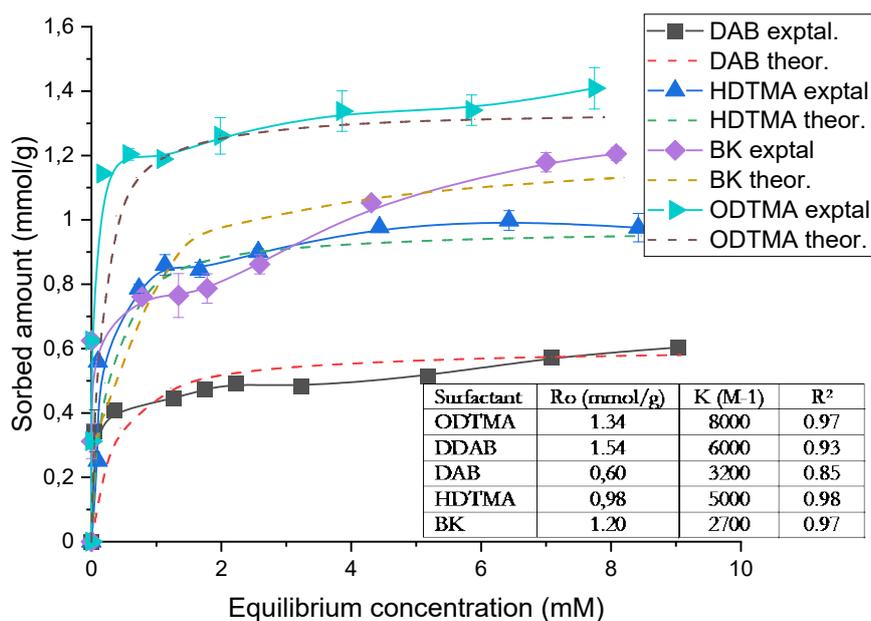


Fig. 1. Sorption isotherms of QACs on bentonite and their modeling. Fitting data included.

The fit of the experimental data to the model does not guarantee that the assumptions of the model are being fulfilled. The adsorption of surfactants above the cation exchange capacity is associated with a state in which after adsorption of molecules by electrostatic interactions with the negatively charged sites of the clay, additional molecules are adsorbed by hydrophobic interactions on pre-adsorbed surfactant molecules. Both processes are each described by a different binding coefficient: K_1 describes the electrostatic reactions while K_2 describes the hydrophobic interactions. Such binding coefficients were determined for HDTMA ($K_1=2000\text{ M}^{-1}$; $K_2=50\text{ M}^{-1}$) and ODTMA ($K_1=8000\text{ M}^{-1}$; $K_2=200\text{ M}^{-1}$) (Mishael et al., 2002). In addition, adsorption resulted in different loadings on the clay depending on whether the surfactant was adsorbed as a monomer or micelles.

Surfactant	Clay conc. (g/L)	Surf. conc. (g/L)	Theor loading (mmol/g)	Exptal loading (mmol/g)
DAB	36	4.4	0.37	0.38
DDAB	10	4.0	1.20	1.42
HDTMA	15	14	0.81	0.93
ODTMA	5	1.5	0.73	0.77
BK	10	4.5	1.03	1.19

Table 1. Experimental and predicted loading of surfactants on bentonite by using different ratios to those used in the determination of the fitting parameters.

CONCLUSIONS

A methodological approach was established for obtaining clay-surfactant complexes at the expected loading, even though the procedure is a mathematical artifact since the model assumptions are not actually given. Spectroscopic evidence should be obtained to determine the mechanistic operating.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the Junta de Andalucía for financial support (grant P18-RT-0598).

REFERENCES

Mishael, Y.G., Undabeytia, T., Rytwo, G., Papahadjopoulos-Sternberg, B., Rubin, B., Nir, S. (2002): Sulfometuron incorporation in cationic micelles adsorbed on montmorillonite. J. Agric. Food Chem., **50**, 2856-2863. DOI: 10.1021/jf011496m.

Caracterización biogeoquímica de la afectación al suelo del área de la mina del Quinto del Hierro, Almadenejos, Ciudad Real

María Mercedes Madrid Illescas (1*), José María Esbrí Víctor (2), Ana Cristina González Valoys (3,4), Saturnino Lorenzo Álvarez (4), José Ignacio Barquero (4), Pablo León Higuera (4)

(1) Departamento de Ingeniería Química. Escuela de Ingeniería Geológica y Minera, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca 1, 1340 Almadén, Ciudad Real (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, Antonio Nováis 12, 28040 Madrid (España)

(3) Centro Experimental de Ingeniería. Universidad Tecnológica de Panamá, Vía Tocumen, 0819-07289 Panamá City (Panamá)

(4) Instituto de Geología Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca 1, 13400 Almadén, Ciudad Real (España)

* corresponding author: mmercedes.madrid@uclm.es

Palabras Clave: Biogeoquímica, Actividad enzimática, Deshidrogenasa, Plomo, Elementos potencialmente tóxicos. **Key Words:** Biogeochemistry, Enzymatic activity, Dehydrogenase, Lead, Potentially toxic elements.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de El Quinto del Hierro, localizado entre Almadén y Almadenejos, corresponde a una mineralización filoniana de Pb con altos contenidos en Ag, que fue explotado en época romana y, a finales del siglo XVIII, por la Sociedad Vasco Montaña, permaneciendo abandonado desde el cese de estas explotaciones en el siglo XIX. Desde el punto de vista geológico, la mineralización encaja en el Complejo Esquisto Grauváquico, que constituye el basamento Preordovícico del sector meridional de la Zona Centro Ibérica (Macizo Hespérico). Se localiza en la proximidad de una importante falla de desgarre, que produce un evidente desplazamiento de los materiales paleozoicos suprayacentes de al menos 4 km. La mineralización, de galena argentífera con ganga de cuarzo, se alberga en cuatro filones subparalelos, de unos 600 m de longitud y potencia muy variable, por lo general < 1m. La zona del entorno de la mineralización muestra claras evidencias de acumulación de los residuos de la explotación minera, en forma de restos de escombreras presentes a ambos lados de la elevación conspicua que constituye la alineación filoniana. Además de las labores mineras propiamente dichas, que corresponden a labores por lo general de escasa profundidad, de tipo ‘rafas’ o calicatas siguiendo el filón, con profundidades por lo general inferiores a los 10 m, en la zona existen un antiguo lavadero, basado en tecnologías primitivas, y un área de fundición, en la que solo se reconocen los residuos metalúrgicos, en forma de escorias de fundición. La actividad enzimática del suelo se considera un indicador de la calidad y salud del suelo: en particular la actividad de la deshidrogenasa (DHA) aparece en estudios previos (Elmayel et al., 2020; Gallego et al., 2021; González Valoys et al., 2021) como un parámetro que estaría afectado por contaminación del suelo por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), y en particular por las altas concentraciones de Pb.

El objeto del presente estudio es mostrar los resultados obtenidos en la caracterización de la DHA en relación con las concentraciones de Pb, de otros EPTs y de otros parámetros edáficos en el área minera del Quinto del Hierro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se han tomado a lo largo de un perfil transversal respecto a la estructura filoniana mineralizada. Se han tomado un total de 21 muestras, a intervalos de 25 m, de forma que el perfil se ha extendido en una longitud total de 508 m. Adicionalmente, se tomó una muestra de referencia, a una distancia de 1200 m respecto al área evidentemente afectada por la actividad minera. Las muestras corresponden al Horizonte A del suelo, a una profundidad máxima de 15 cm, y se tomaron mediante tomamuestras helicoidal Eijkelpamp de tres puntos del lugar de muestreo. Las muestras se embolsaron en polipropileno, rotuladas para su identificación, y se transportaron al laboratorio para su preparación y análisis. Esta preparación incluyó el secado a temperatura ambiente durante 12 días, la separación y descarte de la fracción >2 mm, el cuarteo para obtener una alícuota representativa para análisis,

que fue molida en mortero de ágata hasta conseguir una granulometría $<100\ \mu\text{m}$. Además, otra alícuota se reservó sin moler para las determinaciones edafológicas. El análisis geoquímico se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, con un analizador Malvern Panalytical Epsilon 1 de sobremesa. La determinación de la DHA se realizó mediante el método del cloruro del trifeniltetrazolio (TTC) (González-Valoys et al., 2021), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Biochrom, Libra S60) a 485 nm. También se realizaron determinaciones de reactividad (pH), y contenido en sales (en función de la conductividad eléctrica) en proporción 1:5 (p/v) y de contenido en materia orgánica por calcinación a 550 °C. Los datos obtenidos se han tratado estadísticamente mediante el software Minitab 15 para la obtención de relaciones entre los distintos parámetros.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados analíticos confirman que el Pb es el principal contaminante de los suelos de la zona, alcanzando valores de hasta un 0.16 %, y le siguen en importancia el Cu ($<10.680\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), el Sb ($<3.940\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y la Ag ($3.205\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). La Figura 1 muestra el dendrograma obtenido a partir del análisis de agrupamiento de los valores analíticos geoquímicos, el cual pone de manifiesto que el elemento principal de la mineralización (Pb) aparece en el mismo grupo que Sb, Cu, Ba, Ag y Zn, mientras que la actividad enzimática aparece en el otro gran grupo del dendrograma, mostrando que la presencia de estos EPTs no está influyendo en la actividad enzimática del suelo. En este caso la actividad de la deshidrogenasa aparece relacionada con el pH de los suelos y el contenido en Fe, que posiblemente puede ser el factor principal en el desarrollo y salud de los suelos de la zona. Los valores de pH son ligeramente ácidos, pero es posible que la presencia de piritita en la mineralización este produciendo de forma local pequeñas diferencias de acidez en los suelos que influyan en la actividad bacteriana, pero no en la cantidad de materia orgánica presente en el suelo, que aparece en un subgrupo no relacionado estadísticamente con el de la DHA.

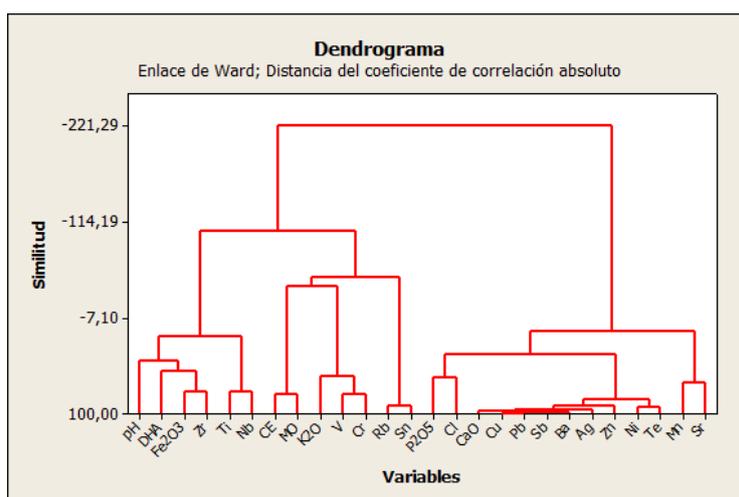


Fig 1. Dendrograma de variables estudiadas, incluyendo concentraciones de elementos mayores y traza, así como parámetros edafológicos y de actividad enzimática (DHA).

CONCLUSIONES

La mina abandonada de Pb-Zn-Ag denominada “Quinto del Hierro” ha producido en los suelos de su entorno una importante dispersión de Pb, Cu y Sb, que se concentra en las laderas de los filones y en especial en la zona metalúrgica. Esta presencia de altos contenidos metálicos no parece haber generado afectación a la salud del suelo en términos de actividad enzimática, aunque es posible que la generación de acidez de origen minero pueda ser un factor importante en los bajos niveles de actividad enzimática detectados.

REFERENCIAS

- Elmayel, I., Esbrí, J.M., García-Ordiales, E., Bouzid, J., García-Noguero, E.M., Elouaer, Z., Campos, J.A., Higuera, P. (2020): Environ. Geochem. Health, **42**, 3529–3542.
- Gallego, S., Esbrí, J.M., Campos, J.A., Peco, J.D., Martín-Laurent, F., Higuera, P. (2021): J. Hazard. Mater., **410**, 124618.
- González Valoys, A.C., Esbrí Victor, J.M. y 12 autores más (2021): Int. J. Environ. Res. Public Health, **18**, 9369.

Estudio experimental de precipitación de calcita en presencia de Sr, Cs y Li

Pedro Marín Troya (*), Carlos Espinosa Enríquez de Luna, Pedro Álvarez-Lloret, Luis Monasterio-Guillot

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: pedromtroya11@gmail.es

Palabras Clave: Calcita, Carbonatación, Estroncio, Cesio, Litio. **Key Words:** Calcite, Carbonation, Strontium, Cesium, Lithium.

INTRODUCCIÓN

Los polimorfos del carbonato cálcico (i.e., vaterita, aragonito y calcita) han sido extensamente estudiados debido a su papel fundamental en el ciclo del carbono y, por tanto, por su relación en determinados procesos asociados con el calentamiento global (Falkowski et al., 2000). Además, los carbonatos de calcio, principalmente en la forma de calcita, constituyen un componente esencial durante la biomineralización de estructuras, como es el caso de la formación de conchas de moluscos o cáscaras de huevo (Meldrum, 2003).

La incorporación de diferentes elementos durante algunos procesos de mineralización natural, la producción de cementos industriales y las estrategias de captura y almacenamiento de carbono, entre otros, pueden afectar a las propiedades cinéticas y termodinámicas de estos productos, llegando a modificar las características morfológicas y estructurales de estas fases minerales (Wada et al., 1995; Ruiz-Agudo & Putnis, 2012; Chang et al., 2017).

Aunque existen numerosos estudios sobre los diversos mecanismos de precipitación de carbonato cálcico, se conoce poco acerca de cómo afecta a su precipitación la presencia de distintos iones, presentes en la composición de salmueras o en el propio océano. En este trabajo se ha realizado un estudio experimental de precipitación de carbonato cálcico en presencia de sales o carbonatos de Sr, Li y Cs, con el propósito de (a) conocer cómo afectan estos electrolitos a la precipitación y a la estructura de los polimorfos de carbonato de calcio resultantes, así como (b) analizar si existen variaciones dependiendo de su adición en forma de cloruro o de carbonato.

MATERIALES Y MÉTODOS

La precipitación de carbonato cálcico en presencia de diferentes electrolitos se ha realizado mediante dos procedimientos diferenciados con objeto de distinguir el efecto del catión y del anión asociados en las sales empleadas: (i) adición de CaCl_2 (25mM, Panreac) a una solución (25mM) de Li_2CO_3 ($\geq 99\%$), SrCO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$) o Cs_2CO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) y (ii) adición de CaCl_2 (25mM) + Na_2CO_3 (25mM) junto con $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS, $\geq 99\%$), LiCl (Scharlau, $\geq 99\%$) o CsCl (Sigma Aldrich $\geq 99\%$) en concentración 25mM. A modo de control se usó la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Estas disoluciones se mantuvieron en agitación continua, con tiempos de reacción de 24 h, 48 h, 7 días y 30 días. Finalizada la experimentación, tanto sólido como líquido se separaron usando una bomba de vacío y filtros de 0,22 μm . Los sólidos se secaron en estufa a 60 °C durante 24 h y las disoluciones se mantuvieron a 4 °C hasta su análisis. Los productos sólidos se analizaron mediante difracción de rayos X usando el difractómetro Panalytical X'Pert PRO (UGR) con las siguientes condiciones de trabajo: radiación Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), corriente de 40 mA y tensión de 45 kV, rango de barrido de 3-70 °2 θ , distancia de paso de 0,04 °2 θ , y 4 s por paso. A continuación, a partir de los difractogramas, se interpretaron las fases presentes y se realizó un análisis cuantitativo Rietveld mediante el software "HighScore Plus 2.2.4.". La identificación mineral se realizó mediante la comparación con las fases presentes en la base de datos de la Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-2, mientras que las estructuras cristalinas se tomaron de la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Las concentraciones de los elementos Ca, Sr, Li y Cs en las disoluciones se analizaron mediante ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 8300. Por último, las muestras se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas, entre ellas HRTEM, SEM-EDX y μ -Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del catión en la forma carbonatada en la precipitación de CaCO_3

- Litio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ provoca la precipitación del polimorfo menos estable del carbonato cálcico, vaterita, siendo la fase más abundante inicialmente. Progresivamente, la vaterita se transforma en calcita hasta alcanzar 48 % en peso tras una semana de reacción. Transcurridos veinte días de experimentación, la transformación a calcita se hace completa. El Li se mantiene mayormente en solución durante todo el proceso, aunque disminuye conforme el tiempo de reacción avanza, por lo que se sugiere una incorporación de este metaloide a alguna fase precipitada.
- Cesio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$ provoca la precipitación de calcita, única fase identificada para todos los tiempos. La solución contiene niveles de Cs por debajo de los límites de detección ($<0,06\text{mg/L}$), por lo que este elemento presumiblemente se incorpora en la estructura de la calcita.
- Estroncio: la reacción $\text{CaCl}_2 + \text{SrCO}_3$ produjo la precipitación estroncianita (SrCO_3) y calcita. Transcurridos 30 días de reacción, la calcita sólo representa un 8 % en peso del producto resultante. Dada la baja constante de solubilidad de la estroncianita, en comparación con los carbonatos de calcio, la transformación a calcita es muy lenta. El Sr no se observa en solución por lo que se asume que el 100 % ha sido incorporado en fases precipitadas.

Efecto del catión en forma de cloruro en la precipitación de CaCO_3

- Litio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{LiCl}$ causa la precipitación de vaterita al iniciar la reacción. Progresivamente, este polimorfo metaestable se transforma en calcita, llegando a alcanzar valores de 68 % en peso tras 168 horas de experimento. La transformación total a calcita se da tras 280 horas. La transformación es más rápida que en el experimento realizado con Li_2CO_3 . No se han identificado otras fases cristalinas secundarias a la carbonatación.
- Cesio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CsCl}$ provoca la precipitación temprana de calcita desde las 24 horas de experimentación. En solución únicamente se detectó la presencia de Na, evidenciando la escasa incorporación de este elemento a las fases precipitadas. El resultado es similar al realizado en forma de carbonato.
- Estroncio: La reacción $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SrCl}_2$ provoca la precipitación de estroncianita al igual que en el experimento homólogo en forma de carbonato. Transcurridos 30 días se cuantificó un 3 % en peso de calcita, y un 97 % de estroncianita. En cuanto la solución, se han detectado concentraciones significativas de Sr y Ca.

En resumen, se observó que el litio favorece inicialmente la estabilización de la vaterita, siendo más acusada en los experimentos con Li_2CO_3 , sugiriendo la importancia no solo del catión si no del anión en este proceso. Respecto al cesio, no se observaron cambios significativos respecto a las muestras control. Sin embargo, se sigue estudiando la incorporación de este elemento en la red cristalina del CaCO_3 . Por último, los experimentos con estroncio ponen en evidencia el hándicap que este elemento supone para la carbonatación efectiva en forma de CaCO_3 , siendo menor en el caso de adición en forma de cloruro, posiblemente debido al potencial eléctrico negativo que provoca el cloro en solución (i.e., potencial zeta).

REFERENCIAS

- Chang R., Kim S., Lee S., Choi S., Kim M., Park Y. (2017): Calcium Carbonate Precipitation for CO_2 Storage and Utilization: A Review of the Carbonate Crystallization and Polymorphism. *Front. Energy Res.*, **5**, 17, 12 p.
- Meldrum, F. C. (2003): Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry. *Int. Mater. Rev.*, **48**, 187–224.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E.E.A., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., y 11 autores más (2000): The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, **290**, 291–296.
- Ruiz-Agudo, E. & Putnis, C.V. (2012): Direct observations of mineral fluid reactions using atomic force microscopy: the specific example of calcite. *Mineral. Mag.*, **76**, 227–253.
- Wada, N., Yamashita, K., Umegaki, T. (1995): Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *J. Cryst. Growth*, **148**, 297–304.

Influencia de la mineralogía en los inputs de contaminación de As con origen minero en el Mar Menor (Rambla del Beal)

Salvadora Martínez López, María José Martínez Sánchez, Francisco Baños Costa, Lucía Belén Martínez Martínez, Carmen Pérez Sirvent (*)

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

* corresponding author: melita@um.es

Palabras Clave: Arsénico, DRXD, Movilización, Zona minera. **Key Words:** Arsenic, DXRD, Mobilization Mine site.

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento químico considerado como potencialmente tóxico (EPT) y se considera uno de los peligros más importantes en el medio ambiente. El nivel natural de As en los suelos depende del tipo de roca o sedimento, siendo el rango normal de 1 a 40 mg kg⁻¹, sin superar los 10 mg kg⁻¹ en la mayoría de los casos. En áreas mineras las concentraciones de As pueden ser muy elevadas, debiéndose tanto a valores geogénicos como a procesos antrópicos.

El límite sur del Campo de Cartagena, la denominada Sierra de Cartagena-La Unión, constituye un distrito minero de Ag, Pb, Zn, Fe en depósitos de sulfuros estratoligados que se han explotado durante más de tres mil años. Fenicios, cartagineses y romanos trabajaron estas minas, aunque el paisaje minero actual es el resultado de la explotación del último siglo y medio. Desde que se puso en marcha el programa de cierre, en 1991, el área ha permanecido abandonada (Navarro et al., 2008). La explotación a cielo abierto (1950-1990) ha resultado en un paisaje fuertemente alterado y degradado con numerosos pozos, balsas y pantanos mineros constituyendo una zona crítica minera abandonada. La escorrentía originada durante eventos extremos, así como la acción eólica, han permitido el transporte de partículas y contaminantes disueltos o en suspensión de zonas mineras hacia la llanura del Campo de Cartagena, el Mar Menor y el Mar Mediterráneo siendo las diferentes ramblas que parten de la zona minera, los principales viales de la contaminación. La rambla del Beal es uno de los cursos de agua que discurren por la Sierra Minera y desemboca en el Mar Menor cerca de un humedal (Saladar de lo Poyo) declarado Área de Protección Especial.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se recogieron 11 muestras de sedimento a lo largo del cauce en seis zonas seleccionadas, caracterizando sus propiedades fisicoquímicas (características macromorfológicas, granulometría, pH, conductividad, y contenido en EPTs) (Martínez López et al., 2019). Se realizó un estudio de movilización del As utilizando diferentes medios extractores (agua, bicarbonato sódico (Olsen), medio ácido, medio oxidante y medio complejante reductor (M-J)) que simulaban diferentes condiciones ambientales. La composición mineralógica se realizó estudiando muestras tratadas y sin tratar mediante difracción de rayos X diferencial (DRXD) (Navarro et al., 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mineralogía de las muestras sin tratar diferencia materiales que provienen de vertidos mineros (presencia de jarosita, greenalita, etc.), suelos de la zona (filosilicatos, carbonatos, etc.) y arenas de playa (cuarzo, aragonito, etc.), con mezclas entre ellos (Fig. 1). Los contenidos en As varían entre 75 y 1300 mg kg⁻¹ con un valor medio de 750 mg kg⁻¹. Los resultados de las extracciones en las muestras estudiadas (Fig. 2), indican que la mayor movilización del As en estos materiales se realiza en medio reductor y complejante, extracción de Mehra-Jackson, siguiendo en importancia el medio ácido. En el resto de los medios estudiados, la movilización es muy pequeña, llegando a estar debajo de los límites de detección de este elemento.

Con la ayuda de la DRXD se establecen las fases mineralógicas que se afectan por el medio extractor utilizado. En este caso son los minerales de Fe, óxidos e hidróxidos, junto a la jarosita los que se alteran en condiciones reductoras y complejantes, lo que pone en evidencia la gran relación que presenta el As con el Fe una vez que este se encuentra en medios susceptibles de sufrir una alteración supergénica.

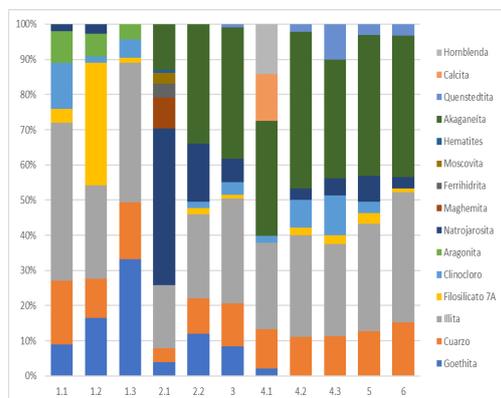


Fig. 1. Mineralogía de las muestras estudiadas.



Fig. 2. Resultados de la movilización de As en las muestras seleccionadas.

CONCLUSIONES

Estos materiales tienen una baja movilización en agua y en bicarbonato sódico, lo que indica que con la lluvia y en la disolución del suelo que afecta a las plantas, no se presentan problemas de transferencia de As al medio. Sin embargo, se observa una movilización importante en medio ácido, relacionada con el contenido en carbonatos y por la presencia de fases mineralógicas de Fe alterables en estos medios. Por ello, los drenajes ácidos de mina que se producen en la zona pueden afectar a estos materiales, movilizándolo. Pero es el medio citrato-ditionito (M-J) el que moviliza un mayor % de As. Esto tiene una gran importancia ya que, si las condiciones se vuelven anóxicas y se acumula la materia orgánica, puede liberarse al medio una gran cantidad de As entre otros ETPs. Por ello, la construcción de humedales en estas zonas tiene que cumplir con que sean aerobios, con buena circulación de agua y con sistemas que impidan la acumulación de nutrientes y de materia orgánica. La eutrofización de estas zonas costeras puede provocar una movilización al medio ambiente de As con resultados nocivos. Por último, el medio oxidante no altera prácticamente a estos materiales, lo que indica que ya han evolucionado y que son bastante estables para estas condiciones.

Se pone de manifiesto la importancia de la composición mineralógica de las muestras en los estudios de contaminación ambiental. La difracción de rayos X diferencial es una estupenda herramienta para conocer la estabilidad de las fases y prever su comportamiento en condiciones diferentes.

REFERENCIAS

- Martínez-Sánchez, M.J. & Pérez-Sirvent, C. (2007): Niveles de fondo y niveles referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Universidad de Murcia & CARM. 306 p.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. (2008): Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explor.*, **96**,183-193.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M.J., Gómez-Martínez, C., Pérez-Sirvent C. (2019): Arsenic zoning in a coastal area of the Mediterranean Sea as a base for management and recovery of areas contaminated by old mining activities. *Appl. Clay Sci.*, **199**, 105881.

Caracterización de depósitos minerales asociados a fumarolas de la erupción de 2021 en Cumbre Vieja (La Palma)

Javier Martínez Martínez (1*), Berta Ordóñez-Casado (1), Begoña del Moral (1), M. Pilar Mata (1), José F. Mediato Arribas (2), Juana Vegas (2), Miguel A. Rodríguez Pascua (2), Raúl Pérez-López (1), Rosa M. Mateos (3), Nieves Sánchez (4), Inés Galindo (4)

(1) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). La Calera, 1. 28760 Tres Cantos, Madrid (España)

(2) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid (España)

(3) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Alcázar del Genil, 4. 18006 Granada (España)

(4) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Alonso Alvarado, 43. 35003 Las Palmas de Gran Canaria (España)

* corresponding author: javier.martinez@igme.es

Palabras Clave: Fumarolas, La Palma, Volcán, Erupción. **Key Words:** Fumaroles, La Palma, Volcano, Eruption.

INTRODUCCIÓN

La erupción volcánica de 2021 en la isla de La Palma, de tipo estromboliana, produjo un gran edificio piroclástico entorno a los principales puntos de emisión y extensas coladas de lava que llegaron a alcanzar la costa en el sector occidental de la isla, formando diferentes deltas lávicos. Durante toda la erupción, pero especialmente en las fases finales y durante el inmediato periodo de desgasificación del sistema volcánico, se han formado depósitos minerales en la superficie, tanto de los materiales piroclásticos como en las coladas de lava, asociados a puntos y zonas de desgasificación con emisión de gases (fumarolas). Estos depósitos minerales originados directamente por las fumarolas presentan diferentes características a mesoescala, registrando variaciones en color, hábito y estructura, cuyo estudio y caracterización es de gran importancia para una mejor comprensión global del proceso eruptivo. En este trabajo se presenta una primera caracterización mineralógica y textural de los depósitos minerales asociados a las zonas de emisión de gases del primer mes de la fase post-eruptiva del evento volcánico de La Palma de 2021.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recogieron un total de 31 muestras de depósitos minerales asociados a fumarolas entre las fechas 10 y 15 de enero de 2022, transcurridos entre 28 y 33 días, respectivamente, de la fecha oficial de finalización del proceso eruptivo en Cumbre Vieja (establecido el 13/12/2021 a las 22:21 UTC). Las muestras se concentran en seis zonas que incluyen tanto depósitos desarrollados sobre los materiales piroclásticos del cono volcánico, como depósitos formados sobre lavas, seleccionándose tanto en el borde norte de las coladas (próximos a los municipios de El Paso y Tazacorte) como en el borde sur (zona de Las Manchas). También se incluye una zona de muestreo sobre el delta lávico formado el día 28 de septiembre de 2021.

En cada punto de muestreo se recogieron dos tipos de muestra: i) muestra en caja rígida para evitar su rotura y pulverización y proceder a su observación posterior en microscopio electrónico de barrido (MEB); y ii) muestra para análisis mineralógico (polvo) mediante difracción de rayos X (DRX) por el método de polvo cristalino. La composición química puntual de las muestras se ha analizado mediante microanálisis de energía dispersiva (EDS) durante las observaciones en MEB. Todos estos análisis se han llevado a cabo en los Laboratorios Generales del IGME-CSIC.

RESULTADOS

Estos depósitos minerales desarrollan diferentes texturas y estructuras, observándose principalmente los siguientes tipos: 1) agregados aciculares; 2) costras (masiva, o con estructura laminada interna); 3) orlas alrededor de piroclastos; 4) finas películas con desarrollo en domo; 5) agregados dendríticos y arborescentes; 6) agregados escamosos (figura 1). El desarrollo de un hábito u otro parece encontrarse relacionado con la vía de emisión y difusión de gases.

Cuando los gases emanan a partir de puntos muy localizados, los depósitos minerales formados en las paredes tienden a desarrollar hábitos aciculares, dendríticos y/o arborescentes. Sin embargo, cuando la emisión de gases es difusa a través del material piroclástico, los depósitos se producen con morfologías orladas, en domo o costras.

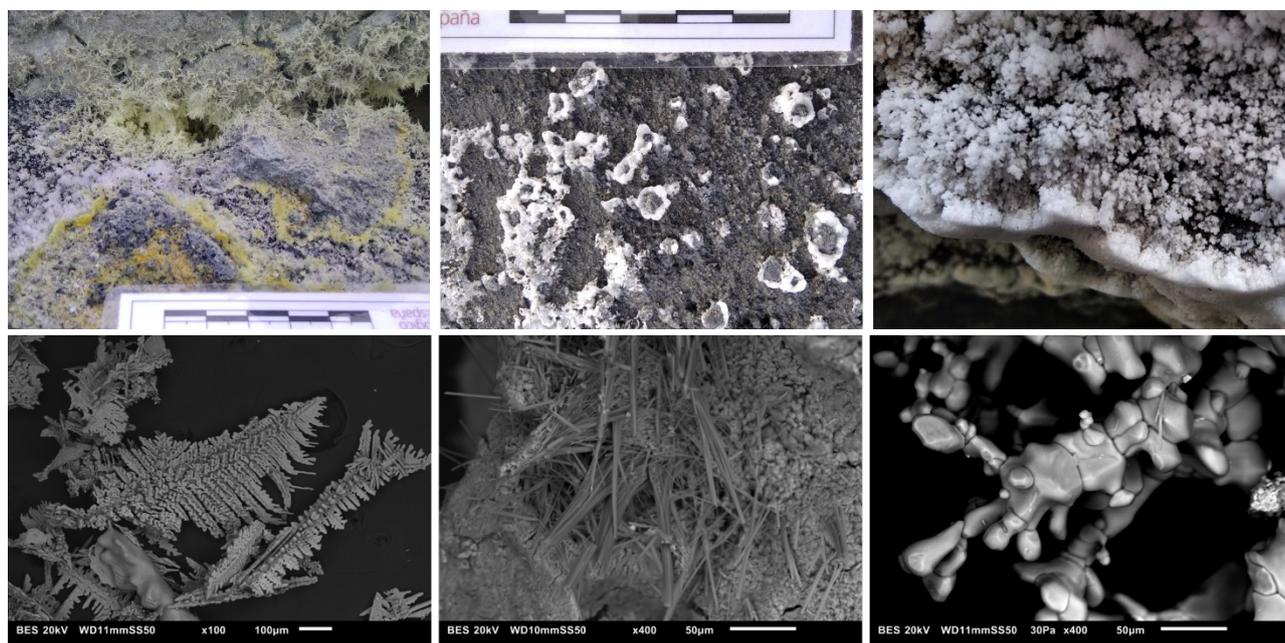


Fig 1. Ejemplos de depósitos asociados a fumarola a mesoescala (fila superior) y microescala (microscopio electrónico de barrido; fila inferior). Fila superior: depósitos aciculares (izquierda), orlados (centro) y arborescentes (derecha; ancho de la fotografía: 12 cm). Fila inferior: cristales de azufre (izquierda), pickeringita (hábito acicular) sobre hexahidrita (sustrato masivo craquelado) (centro), y sal amoniacal (derecha).

La mineralogía, identificada mediante DRX y MEB, corresponde principalmente a: 1) azufre; 2) sulfatos (principalmente de Mg, Na, Al, Fe y K: hexahidrita, starkeyita, thenardita-mirabilita, yeso-anhidrita, pickeringita, mascagnita); 3) cloruros (de Na, K y NH_4 : halita, silvita y sal amoniacal); y 4) fluoruros (cryptohalita). También se han identificado silicatos, óxidos y carbonatos. La figura 1 muestra algunos ejemplos de estos minerales observados en microscopio electrónico de barrido. La composición y asociación mineral de estos depósitos fumarólicos es el resultado, por una parte, de la composición, temperatura, presión y fugacidad del oxígeno de los gases emitidos y, por otra parte, de la composición y naturaleza de las paredes del conducto fumarólico (Hanson et al., 2008).

La composición mineral de las muestras analizadas muestra una zonificación espacial. Las fases minerales predominantes en las muestras del cono volcánico, su entorno más próximo y zonas cercanas a puntos de emisión son el azufre y los sulfatos (predominantemente Mg, Na, Al y Fe), mientras que en las zonas distales, más alejadas de los puntos de emisión, predominan los haluros (cloruros y fluoruros). Esta distribución coincide con el patrón observado en otros casos de estudio, donde las fases sulfatadas se encuentran más próximas a los conductos volcánicos principales y se justifica por la mayor solubilidad del HCl y HF en el magma (Stoiber et al., 1970).

REFERENCIAS

- Hanson, S.L., Falster, A.U., Simmons, W.B. (2008): Mineralogy of fumarole deposits: at Sunset crater Volcano National Monument Northern Arizona. *Rocks Min.*, **83**, 534-546. DOI: 10.3200/RMIN.83.6.534-546.
- Stoiber, R.E. & Rose, W.I. (1970): The geochemistry of Central American volcanic gas condensates. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **81**, 2891-2912. DOI: 10.1130/0016-7606(1970)81[2891:TGOCAV]2.0.CO;2.

Impacto de los procesos microbianos en la corrosión de cobre y en bentonita compactada: en vista a un Almacenamiento Geológico Profundo seguro de los residuos radiactivos

Marcos F. Martínez-Moreno (1*), Cristina Povedano-Priego (1), Ignacio Jiménez-García (1), F. Javier Huertas (2), María Victoria Villar (3), Fadwa Jroundi (1), Mohamed L. Merroun (1)

(1) Departamento de Microbiología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

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

(3) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). 28040 Madrid (España)

* corresponding author: mmartinezm@ugr.es

Palabras Clave: Bentonita, Almacenamiento Geológico Profundo, Secuenciación de ADN, Corrosión. **Key Words:** Bentonite, Deep Geological Repository, DNA Sequencing, Corrosion.

El Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) es la opción más aceptada internacionalmente para el almacenamiento final de residuos radiactivos de alta actividad (WNA, 2021). Este tipo de almacenamiento consiste en un sistema multibarrera formado por una barrera artificial y otra natural. El residuo radiactivo se almacena en un contenedor metálico resistente a la corrosión (ej. cobre), el cual se rodea de un material de relleno y sellado (ej. bentonita compactada), constituyendo ambos la barrera artificial, y todo ello queda dispuesto en una formación geológica estable, la barrera natural. En España, la bentonita ha sido seleccionada como el material de relleno y sellado más adecuado debido a sus propiedades geoquímicas y mineralógicas tales como su conductividad térmica, capacidad de hinchamiento, alta plasticidad y baja permeabilidad (Villar et al., 2006). Uno de los criterios a tener en cuenta a la hora de evaluar la seguridad de los AGPs es el de determinar la capacidad de confinar radionucleidos durante un tiempo mínimo estimado en 100.000 años (Hedin, 1999). Debido a ello, se han de considerar varios aspectos, en los cuales se incluye: i) la estabilidad mineralógica de la bentonita, y ii) la corrosión de los contenedores metálicos, influidos ambos por la actividad de los microorganismos (Meleshyn, 2014).

Este estudio se centra en determinar los cambios en las comunidades microbianas de la bentonita compactada a una densidad de 1,7 g cm⁻³ en cuyo interior se ha incluido un disco de cobre. La bentonita fue previamente tratada con donadores de electrones (acetato y lactato) y sulfato para estimular la actividad de bacterias sulfato-reductoras que puedan producir la corrosión del metal de cobre. Los bloques resultantes fueron incubados anaeróbicamente durante un año a 30 °C.

Los estudios de secuenciación masiva basados en el gen del ARNr 16S mostraron que la comunidad bacteriana estaba dominada por los filos Actinobacteria y Proteobacteria, entre los que se encuentran géneros como *Nocardioideis*, *Streptomyces*, *Amycolatopsis* y *Mesorhizobium*. Además, se llevaron a cabo técnicas espectroscópicas (difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X) para determinar la estabilidad de la mineralogía de la bentonita pasado el tiempo de incubación. Finalmente, se ha realizado un estudio de la corrosión del cobre mediante técnicas microscópicas (microscopía electrónica de barrido ambiental) y espectroscópicas (energía dispersiva de rayos X) para detectar compuestos azufrados que determinen la existencia de productos de corrosión.

En conjunto, los resultados de este estudio contribuirían a definir el papel de la comunidad bacteriana en las propiedades de las bentonitas compactadas, así como el efecto en la corrosión a largo plazo de los contenedores de cobre en condiciones relevantes al AGP.

REFERENCIAS

Hedin, A. (1999): Swedish nuclear fuel and waste management company. Report: TR-99-06.

Meleshyn, A. (2011): Microbial processes relevant for long-term performance of radioactive waste repositories in clays. GRS-291 Report. <http://www.grs.de/publication/GRS-291>.

Villar, M.V., Fernández-Soler, J.M., Delgado-Huertas, A., Reyes, E., Linares, J., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F.J., Caballero, E., Leguey, S., Cuevas, J., Garralón, A., Fernández, A.M., Pelayo, M., Martín, P.L., Pérez Del Villar, L., Astudillo, J. (2006): The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress. *J. Iber. Geol.*, **32**, 15–36.

World Nuclear Association (2020): Storage and disposal of radioactive waste. <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-waste/storage-and-disposal-of-radioactive-waste.aspx>. [Consulta el 30 de marzo de 2022].

Hidróxido simple laminar de zinc/alantoína como fase activa antimicrobiana en películas bionanocomposite de hidroxipropilmetilcelulosa

Esther Marugán (1), Ediana P. Rebitski (1), Margarita Darder (1*), Gustavo del Real (2), Pilar Aranda (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM). CSIC, 28049, Madrid (España)

(2) Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA). CSIC, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: darder@icmm.csic.es

Palabras Clave: Hidróxido simple laminar, Alantoína, Actividad antimicrobiana, Apósito para heridas. **Key Words:** Layered simple hydroxide, Allantoin, Antimicrobial activity, Wound dressing.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el uso de apósitos para proteger heridas o quemaduras ya no es solo un mecanismo de barrera contra la infección, sino un componente que participa activamente en el proceso de curación (Boateng et al., 2008). Con este fin, se están desarrollando apósitos para heridas cargados de agentes antimicrobianos, basados principalmente en biopolímeros como soportes biocompatibles en los que se dispersan minerales de la arcilla que actúan como nanocontenedores del componente biocida (Lisuzzo et al., 2020; Darder et al., 2021). En el trabajo actual, se han desarrollado materiales celulósicos cargados con un nuevo hidróxido simple laminar (HSL) de zinc con alantoína en su estructura (alant-ZnHSL) para su potencial aplicación como apósitos para heridas, que exhiban simultáneamente propiedades antimicrobianas y regeneradoras de la piel por la presencia de iones zinc y alantoína, respectivamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon $ZnCl_2$, alantoína, NaOH e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) de Sigma-Aldrich. El híbrido alant-ZnHSL se sintetizó adicionando una disolución de $ZnCl_2$ 62 mM a 200 ml de alantoína (1% (m/v)), con un dispensador automático Dosino 800 (Metrohm), bajo flujo de N_2 , goteando simultáneamente NaOH 1 M para mantener un pH de 9,0 (Rebitski, 2020). Tras 24 h el sólido obtenido se centrifugó, se lavó tres veces y se secó a 60 °C. Las películas de HPMC con 3,6%, 9%, 20% y 33% de alant-ZnHSL se prepararon con 2 g de HPMC en 50 mL de agua y adicionando entre 0,075 y 1 g del híbrido. El secado se realizó al 75% de humedad relativa y 35 °C.

El híbrido alant-ZnHSL se caracterizó mediante difracción de rayos X (D8-ADVANCE de Bruker), espectroscopía IR (Bruker Vertex 70V, en KBr), análisis químico elemental (LECO CHNS-932) y FESEM (microscopio FEI NOVA NANO 230 con detector EDAX-Ametek). Las películas bionanocomposite se caracterizaron con una máquina de ensayos universal INSTRON 3345 y un espectrofotómetro UV-1201 de Shimadzu.

La liberación de alantoína y Zn^{2+} del híbrido (aprox. 10 mg) se realizó en 5 mL de suero (NaCl 0,15 M + KCl 0,05 M, pH 6,8) con agitación a 50 rpm y 35 °C, recuperando a diferentes tiempos la disolución por filtración (0,45 μ m) y determinando la alantoína liberada en un analizador de carbono orgánico total Analytik Jena multi N/C 2100, y la cantidad de Zn^{2+} mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro TXRF S2 PicoFox de Bruker.

La actividad antibacteriana de las películas bionanocomposite se evaluó por difusión en disco utilizando agar Mueller-Hinton (MHA), colocando discos de 6 mm en placas de agar inoculadas con bacterias gram-positivas (*Staphylococcus aureus* CECT 239) o gram-negativas (*Escherichia coli* K 12 CECT 433), incubadas a 36 °C durante 24 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha desarrollado un HSL de zinc con alantoína en su estructura (alant-ZnHSL) que incorpora 378 meq de alantoína por 100 g HSL (60 g/100 g HSL). El difractograma de rayos X muestra una reflexión intensa a $4,88^\circ 2\theta$, que corresponde a un espaciado basal d_{001} de 1,81 nm. Esto indicaría una distancia interlaminar de 0,81 nm, considerando

que el espesor de la lámina de HSL es de 1 nm (Mohsin et al. 2013). Dado que la molécula de alantoína presenta unas dimensiones de 0,40 x 0,61 nm (Rebitski, 2020), las moléculas podrían intercalarse formando una bicapa entre las láminas de ZnHSL (Fig. 1A). A partir de los resultados de análisis químico, TG y EDX se puede estimar la fórmula $Zn_3(OH)_5Alant_{1,5} \cdot 1,14H_2O$. Mediante FESEM se comprobó la morfología laminar de las partículas de alant-ZnHSL, que se disponen con una estructura típica de rosa del desierto. La adición de alant-ZnHSL en suero a pH fisiológico produce una liberación gradual de sus componentes que se mantiene durante días (Fig. 1B).

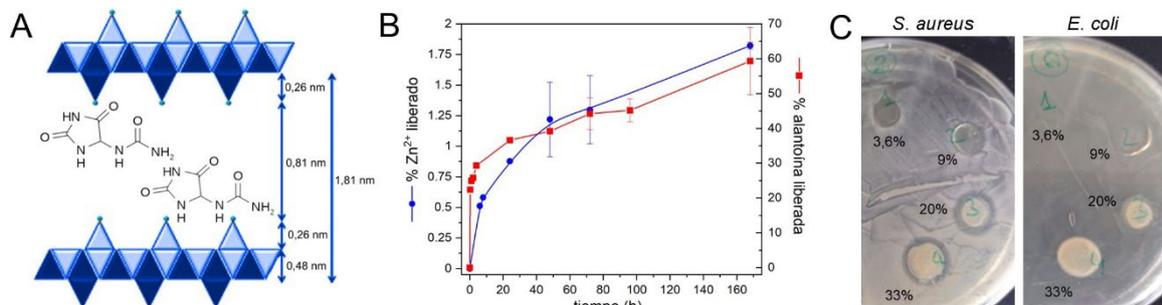


Fig 1. (A) Representación esquemática propuesta para la intercalación de alantoína entre las láminas de ZnHSL. (B) Cinéticas de liberación de Zn^{2+} y alantoína a partir del híbrido alant-ZnHSL en suero. (C) Discos de HPMC/alant-ZnHSL sobre placas de agar inoculadas con *S. aureus* y *E. coli*.

El híbrido alant-ZnHSL se incorporó en el biopolímero hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) con el fin de preparar apósitos para heridas. Las películas bionanocomposite resultantes presentan buenas propiedades mecánicas, con módulos de Young en torno a 2 GPa. La transmitancia de estas películas se mantiene entre 30 y 40% en la zona visible del espectro en aquellas con mayores cargas de híbrido (20 y 33%), mientras que se bloquea casi por completo el paso de la radiación UV. Se evaluó su acción antibacteriana frente a *E. coli* y *S. aureus* en placas de agar (Fig. 1C), observándose la formación de halos de inhibición en el caso de *S. aureus*, lo que confirma la potencial aplicación de las películas HPMC/alant-ZnHSL como apósitos para la curación de heridas.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un nuevo hidróxido simple laminar (HSL) de zinc que incorpora alantoína, para su aplicación como fase antimicrobiana en apósitos para heridas basados en HPMC. Las películas bionanocomposite preparadas presentaron buenas propiedades mecánicas y de barrera al paso de luz UV. La inmersión del material en suero produce una liberación gradual de iones zinc y de alantoína que se mantiene durante días. Se observó la acción antibacteriana del material frente a la bacteria *S. aureus*, una de las principales causantes de infecciones cutáneas en humanos y animales, confirmándose el potencial de estos materiales para su aplicación en la curación de heridas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto PID2019-105479RB-I00 (AEI, España).

REFERENCIAS

- Boateng, J.S., Matthews, K.H., Stevens, H.N.E., Eccleston, G. M. (2008): Wound healing dressings and drug delivery systems: a review. *J. Pharm. Sci.*, **97**, 2892–2923. DOI: 10.1002/jps.21210.
- Darder, M., He, J., Charlet, L., Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. (2021): Gentamicin-montmorillonite intercalation compounds as an active component of hydroxypropylmethylcellulose bionanocomposite films with antimicrobial properties. *Clays Clay Miner.*, **69**, 576–588. DOI: 10.1007/s42860-021-00156-3.
- Lisuzzo, L., Wicklein, B. Lo Dico, G., Lazzara, G., del Real, G., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2020): Functional biohybrid materials based on halloysite, sepiolite and cellulose nanofibers for health applications. *Dalton Trans.*, **49**, 3830–3840. DOI: 10.1039/C9DT03804C.
- Rebitski, E. P. (2020): Clay-based hybrid nanoplateforms: preparation, characterization and evaluation of properties for controlled release of bioactive species. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 228 p.
- Mohsin, S.M.N., Hussein, M.Z., Sarijo, S.H., Fakurazi, S., Arulsevan, P., Hin, T.-Y.Y. (2013): Synthesis of (cinnamate-zinc layered hydroxide) intercalation compound for sunscreen application. *Chem. Central J.*, **7**, 26. DOI: 10.1186/1752-153X-7-26.

Composición del material piroclástico de la erupción de 2021 en Cumbre Vieja (Isla de La Palma)

M. Pilar Mata (1*), Berta Ordóñez-Casado (1), Begoña del Moral (1), José F. Mediato Arribas (2), Eva Bellido Martín (1), Mercedes Castillo (1), Juana Vegas (1), Javier Martínez Martínez (2), Javier Sánchez-España (1), Raúl Pérez (2), Nieves Sánchez (3), Inés Galindo (3)

(1) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). La Calera, 1, 28760 Tres Cantos, Madrid (España)

(2) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Ríos Rosas 23, 28003 Madrid (España)

(3) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Alonso Alvarado 43, 35003 Las Palmas de Gran Canaria (España)

*corresponding author: p.mata@igme.es

Palabras Clave: Cenizas volcánicas, La Palma, Tefra. **Key Words:** Volcanic ash, La Palma, Tephra.

INTRODUCCIÓN

A las 14:10 UTC del 19 de septiembre de 2021 comenzó la erupción en la isla de La Palma, en la zona de Tajogaite-Cabeza de Vaca, en el municipio de El Paso. La erupción se dio por finalizada el día 13 de diciembre de 2021 a las 22:21 UTC, durando 85 días y 8 horas. La erupción, considerada fisural y de tipo estromboliano, produjo coladas de lava en sus fases más efusivas que destruyeron cientos de propiedades a su paso, alternando con fases explosivas que produjeron columnas eruptivas que provocaron la caída de piroclastos de dispersión en toda la isla. El IGME-CSIC participó activamente desde el inicio de la crisis volcánica, siendo una de sus tareas la toma sistemática de muestras de lava y material piroclástico, así como su estudio volcano-estratigráfico in situ. El objetivo del estudio fue recopilar información para investigar el proceso eruptivo y asesorar en la emergencia al Comité de Dirección del Plan de Prevención de Riesgos Volcánicos de la Comunidad Autónoma de Canarias (PEVOLCA) a través de su Comité Científico. Los materiales piroclásticos han cubierto la isla por completo en varias ocasiones, alcanzando las islas de Tenerife, La Gomera, El Hierro y Gran Canaria durante los eventos volcánicos más explosivos, situándose los mayores espesores alrededor del cono. En este trabajo se presenta una primera caracterización de los materiales piroclásticos expulsados por el volcán hasta el día 17 de octubre de 2021. Estos datos son de vital importancia para el estudio de las distintas fases eruptivas y establecer la evolución de la actividad volcánica.

MÉTODOS

Se han analizado un total de 30 muestras, desde el 19/09/2021 hasta el 17/10/2021, en la red de muestreo que el IGME-CSIC acorde al protocolo https://volcanoes.usgs.gov/volcanic_ash/ (Benjamin, 2013; Stevenson et al., 2012). Desde el comienzo de la erupción se llevaron a cabo análisis sistemáticos: i) análisis granulométricos siguiendo las recomendaciones <https://www.ivhnh.org/guidelines/guidelines-grain-size-distribution-analysis>; ii) análisis tipológico de las tefras mediante microscopía óptica con la estimación de psideromelanas, taquilas, fragmentos líticos o cristales (Polacci et al., 2019); iii) en una selección se realizó análisis de difracción de rayos X (DRX) iv) composición química mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) y pérdida por calcinación y v) microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis de energía dispersiva (EDS) para estudiar la tipología, morfología y composición química puntual de las cenizas, así como el estudio de su textura interna, mediante la realización de probetas pulidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis granulométricos de las 30 muestras muestran mayoritariamente (43 %) curvas de frecuencia de tipo simétrico sensu estricto (36,7 %) o simétricas, con ligero sesgo negativo (6,7 %). Por otro lado, otra población importante la constituyen las curvas de frecuencia sesgadas a la izquierda (negativo) representando un 30 % del total. El 50 % de las muestras analizadas tienen una fracción mayoritaria comprendida entre 0,125-0,500 mm, siendo la fracción > 0,250 mm la mayoritaria, representando el 33,3 % del total de las muestras. El análisis por microscopía

óptica indica que los tipos de fragmentos piroclásticos son: sideromelanas (27-72 %), taquilas (24- 67 %), líticos (0 %- 8 %) y cristales (0 % - 8,7 %). La mineralogía de las muestras es: olivino, piroxeno, magnetita, titanomagnetita, anfíbol y plagioclasa (tipo bytownita). El olivino, piroxeno y anfíbol aparecen como cristales idiomórficos, la plagioclasa como cristales idiomórficos de tipo microlítico embebidos en el vidrio volcánico, y la titanomagnetita y magnetitas son muy abundantes con tamaños de 1-2 μm (Fig. 1) de forma euhédrica y/o esquelética. En la superficie de algunas partículas de cenizas se observan cristales micrométricos de sales (sulfatos de Ca, cloruros y fluoruros) adsorbidas durante la interacción de gases y magma en la columna eruptiva. La composición química de los elementos mayoritarios de una muestra representativas de ceniza, lapilli y lava correspondientes al primer día de la erupción, se muestra en la Tabla 1.



Fig 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados. Izda: taquilita. Derecha: sideromelana.

	Ceniza	Lapilli	Lava
SiO₂	43,08	43,02	43,53
Al₂O₃	14,69	14,85	15,12
Fe₂O₃	12,86	13,36	13,23
CaO	9,78	10,11	10,01
TiO₂	3,66	3,79	3,76
MnO	0,22	0,22	0,22
K₂O	1,72	1,78	1,84
MgO	6,28	5,86	5,65
P₂O₅	0,98	1,08	1,05
Na₂O	4,38	4,43	4,44

Tabla 1. Composición química (% en peso) de muestras representativas de ceniza, lapilli y lava emitidas el 18 de septiembre de 2021 en la isla de La Palma.

De forma esporádica y puntual, se han detectado piroclastos (líticos) de hasta 2 cm de color blanco y gris, con textura vesicular con restos de fragmentos de naturaleza basánítica/tefrítica de color negro. Las imágenes de MEB y el análisis por EDS muestran una textura muy vesiculada, con altos contenidos en SiO₂, hasta el 70 %, y cantidades variables de Al, Na y K coherentes con el análisis por DRX que muestra cuarzo y feldespato potásico.

REFERENCIAS

- Benjamin, B. (2013): Homemade ashmeter: a low-cost, high-efficiency solution to improve tephra field-data collection for contemporary explosive eruptions. *J. App. Volc.*, **2.1**, 1-9.
- Polacci, M., Andronico, D., de' Micheli Vitturi, M., Taddeucci, J., Cristaldi, A. (2019): Mechanisms of ash generation at basaltic volcanoes: the case of Mount Etna, Italy. *Front. Earth Sci.*, **7**, 193. DOI: 10.3389/feart.2019.00193.
- Stevenson, J.A., Loughlin, S., Rae, C., Thordarson, T., Milodowski, A.E., Gilbert, J.S., Harangi, S., Lukács, R., Højgaard, B., Ártung, U., Pyne-O'Donnell, S. (2012): Distal deposition of tephra from the Eyjafjallajökull 2010 summit eruption. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **117**, B00C10. DOI: 0.1029/2011JB008904.

Formación de aragonito mediada por bacterias en el 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, Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Salud, Área de Microbiología. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

* corresponding author: medina@ujaen.es

Palabras Clave: Aragonito, Humedal, Bacteria, Ciclo Biogeoquímico. **Key Words:** Aragonite, Wetland, Bacteria, Biogeochemical Cycle.

INTRODUCCIÓN

Los humedales hipersalinos tienen una importante influencia geoquímica en la evolución de los recursos hídricos, la dinámica ecológica y las actividades económicas de la zona en la que se ubican. Las condiciones de salinidad, Eh, pH y actividad microbiológica determinan la neoformación y transformación de minerales esenciales en la regulación de los ciclos biogeoquímicos. Concretamente, el equilibrio de las fases carbonatadas en ambientes hipersalinos ricos en materia orgánica depende de factores físico-químicos tales como las condiciones de salinidad, razón Ca/Mg, temperatura, Eh, pH y materia orgánica (Solotchina et al., 2015) y de la actividad microbiológica del medio, determinando el proceso de precipitación autigénica de los polimorfos de carbonato cálcico (calcita o aragonito) (Ben Dor et al., 2021) o de fases ricas en Mg, como la dolomita.

Esta comunicación revela la cristalización de aragonito en los sedimentos de Laguna Honda (provincia de Jaén) y analiza la influencia de la comunidad bacteriana de los sedimentos como factor esencial que regula el proceso biogeoquímico de precipitación de carbonato.

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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Físico-química de los Sedimentos

Las muestras de sedimento del interior de la laguna mostraron un pH entre 7,33 y 8,54, un Eh entre -12,6 mV y -80,9 mV, conductividad entre 10,48 mS/cm y 15,67 mS/cm y valores de salinidad entre 1,60 g/l y 1,95 g/l. En los resultados obtenidos en la orilla (sedimento que puede quedar expuesto al aire en verano) el pH alcanza un máximo de 8,01 y mínimos de 6,33, Eh entre 14,1 mV y -51,0 mV, conductividad entre 11,40 mS/cm y 17,36 mS/cm y salinidad entre 1,60 g/l y 2,49 g/l.

Mineralogía y Diversidad Microbiana de los Sedimentos

La asociación mineral de los sedimentos está formada por cuarzo, carbonatos, illita y clorita y cantidades significativas de yeso, halita y feldspatos. El carbonato más frecuente es la calcita, pero también se ha identificado dolomita en prácticamente todas las muestras. Igualmente es destacable la presencia de aragonito en sedimentos ricos en materia orgánica formando agregados esféricos de estructura interna radial cercanos a framboides de pirita (Fig. 1).

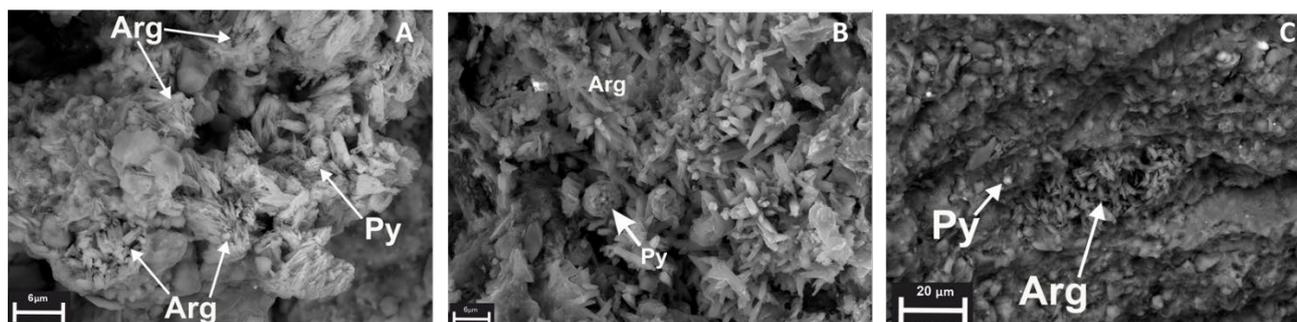


Fig 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de cristales de aragonito (Arg) y pirita (Py).

Los microorganismos pueden jugar un papel importante en la disponibilidad de elementos en los sedimentos y, por tanto, en la estabilidad de minerales que determinan la fijación o solubilidad de dichos elementos. Los sedimentos depositados en Laguna Honda presentan una comunidad bacteriana de composición diversa. Las muestras estudiadas se caracterizan por una alta abundancia relativa de microorganismos generadores de metano de *Archaea* y comunidades bacterianas del phylum *Cloroflexi* (clases *Anaerolineae* y *Debalococcoidia*) implicadas en la biodegradación de la materia orgánica. Algunos de estos organismos (por ejemplo, familia *Anaerolineaceae*) pueden actuar como conectores biogeoquímicos que relacionan las transformaciones del C y del S en los sedimentos, estableciendo relaciones sintróficas con otros grupos de bacterias, como las bacterias sulfo y sulfato reductoras (SRB) y las bacterias oxidantes de sulfuros (SOB) que afectan al ciclo de otros elementos de los sedimentos (por ejemplo, Ca y Fe). En los sedimentos de Laguna Honda aparecen comunidades importantes de SRB y SOB. Las SRB están presentes en todas las muestras estudiadas y se han podido distinguir los géneros *Desulfatiglans*, *Desulfotignum*, MSBL7 y *Zixibacteria*, así como otros miembros de las familias *Desulfosarcinaceae* y *Desulfobulbaceae*. Así mismo, también aparecen bacterias formadoras de magnetosomas de magnetita o greigita de los géneros *Magnetovibrio* y *Candidatus_Omnitrophus*. Por el contrario, las SOB están ausentes en los sedimentos de mayor profundidad y los géneros mejor representados, especialmente en las muestras de mayor exposición aérea, son *Sulfurovum*, *Thiobacillus*, *Thioalkalispira-Sulfurivermis*, *Candidatus_Thiobios* y otras bacterias púrpuras del S de la familia *Chromatiaceae*.

Precipitación de Aragonito

La actuación de las SRB en microambientes reductores ricos en materia orgánica puede tener un papel fundamental en la nucleación y crecimiento de cristales de aragonito. La asociación de agregados de aragonito y framboides de pirita (Fig. 1) revela procesos de reducción de sulfato mediados por la comunidad bacteriana que, al mismo tiempo, suponen una fuente de producción de carbonato a través de la oxidación del carbono de la materia orgánica. Esto se une al incremento relativo de la concentración de carbonato y bicarbonato por la precipitación de sulfuros, que disminuye la concentración de sulfato. La acumulación de bicarbonato en los poros de los sedimentos favorece la reacción con el Ca disponible que no es empleado en la formación de sulfatos para precipitar los cristales de aragonito. Los agregados esférulíticos de aragonito (Fig. 1A-C) son muy similares a los descritos en el Gran Lago Salado por Ge et al. (2021), indicativos de que los mecanismos de formación de este tipo de aragonito están relacionados con procesos de agregación de nanocristales en los lagos salinos.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos de investigación: FEDER UJA 2020 Ref. 1380934; PAIDI 2020 Ref. PY20 00990; IEG-2021.

REFERENCIAS

- Ge, Y., Della Porta, G., Pederson, C. L., Lokier, S. W., Hoffmann, R., Immenhauser, A. (2021): Botryoidal and Spherulitic Aragonite in Carbonates Associated with Microbial Mats: Precipitation or Diagenetic Replacement Product? *Front. Earth Sci.*, **9**, 1-22. DOI: 10.3389/feart.2021.698952.
- Ben Dor, Y., Flax, T., Levitan, I., Enzel, Y., Brauer, A., Erel, Y. (2021): The paleohydrological implications of aragonite precipitation under contrasting climates in the endorheic Dead Sea and its precursors revealed by experimental investigations. *Chem. Geol.*, **576**, 120261.
- Solotchina, E. P., Sklyarov, E. v., Strakhovenko, V. D., Solotchin, P. A., Sklyarova, O. A. (2015): Mineralogy and crystal chemistry of carbonates in modern sediments of shallow lakes of Olkhon area (Baikal region). *Dokl. Earth Sci.*, **461**, 394-400. DOI: 10.1134/S1028334X15040157.

Caracterización geotécnica y mineralógica de bentonitas. Comparativa de distintos métodos de análisis de tamaño de partícula

Marcos Miangolarra Delgado (1*), Mariano Yenes Ortega (1), Adrián Lorenzo (1), Emilia García-Romero (2,3), Mercedes Suarez Barrios (1)

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

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

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

* corresponding author: mamiango@usal.es

Palabras Clave: Bentonita, Geotecnia, Granulometría, Difracción láser. **Key Words:** Bentonite, Geotechnics, Granulometry, Laser diffraction.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los suelos arcillosos destacan por su interés los suelos expansivos, principalmente en el ámbito de construcción y geotecnia debido a su comportamiento generalmente anómalo y al amplio abanico de problemas que pueden ocasionar, más aún en contacto con agua causando movimientos de expansión y retracción típicos de dichos materiales. Entre estos suelos expansivos encontramos las bentonitas, rocas arcillosas formadas principalmente por minerales del grupo de la esmectita.

Este trabajo presenta resultados preliminares de un estudio más amplio en el que se pretende realizar la caracterización geotécnica y mineralógica completa de distintas bentonitas, para conocer la influencia de factores microestructurales de la roca y cristalquímicos de las esmectitas (carga laminar y el origen de la misma, el catión interlaminar, o el carácter tri-/di-octaédrico...) en el comportamiento geotécnico de estos materiales.

METODOLOGÍA

Se estudian tres muestras de bentonitas de alta pureza procedentes de dos canteras próximas a la localidad de Esquivias (Toledo), dos de ellas (CEV-2, CAE-V2) correspondientes a los niveles de Arcillas Verdes y la otra (CAE-R2) a las Arcillas Rosas de los sedimentos miocenos de la Cuenca del Tajo.

La caracterización mineralógica se ha realizado por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para la caracterización geotécnica se ha realizado una batería de ensayos siguiendo las normas UNE EN-ISO 14688 y UNE EN-ISO 17892. Además, se ha realizado el análisis del tamaño de partícula por láser preparando la suspensión en las mismas condiciones que para el análisis granulométrico normalizado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las bentonitas están compuestas mayoritariamente por esmectitas tri-octaédricas junto con pequeñas cantidades de cuarzo e illita como impurezas, más abundantes en las muestras CEV-2 y CAE-V2. Por otra parte, la microestructura observada mediante MEB muestra una mayor porosidad en la muestra CAE-R2. Tras los primeros ensayos de caracterización se observaron ciertas diferencias entre los dos tipos de arcillas estudiados. El primero y más llamativo es la densidad de las partículas (UNE EN-ISO_17892_03), situándose en un rango de valores entre 2,2 y 2,3 g/cm³, para el nivel de Arcillas Verdes y, aproximadamente, un 20 % menor (1,8 g/cm³) en las Arcillas Rosas, un hecho que ya en el campo se puede apreciar. Continuando con la caracterización, se determinaron los Límites de Atterberg (UNE EN-ISO_17892_12), muy importantes al tratar los suelos arcillosos, y en los tres casos encontramos un tipo de suelo MH (limos de alta plasticidad) según el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (UGCS). Aunque la

clasificación sea la misma, se observa una clara diferencia entre ambos niveles siendo el porcentaje de humedad, en ambos límites, bastante más elevado en la muestra CAE-R2.

Finalmente se realizó el ensayo de granulometría, por sedimentación con densímetro (UNE EN-ISO_17892_04) y por difracción láser. El ensayo normalizado no pudo realizarse completamente ya que no se pudieron tomar las medidas necesarias, al comienzo del ensayo, al no sumergirse el menisco lo suficiente y perdiendo así una gran cantidad de información. En el análisis del tamaño de partícula por difracción láser se obtuvieron unas curvas de distribución de tamaño de partícula diferentes. En las muestras CEV-2 y CAE-R2 se obtienen distribuciones bimodales, mientras que la CAE-V2 presenta un único máximo para medidas de 6,80 μm . Mediante el ensayo normalizado se consiguieron menores tamaños de partícula para la muestra CAE-R2, sin embargo, por láser la muestra CAE-V2 es la que presenta valores menores. No obstante, en los tres casos hay una clara diferencia entre las dos curvas obtenidas, con menores tamaños para los datos parciales obtenidos por densímetro (Fig. 1).

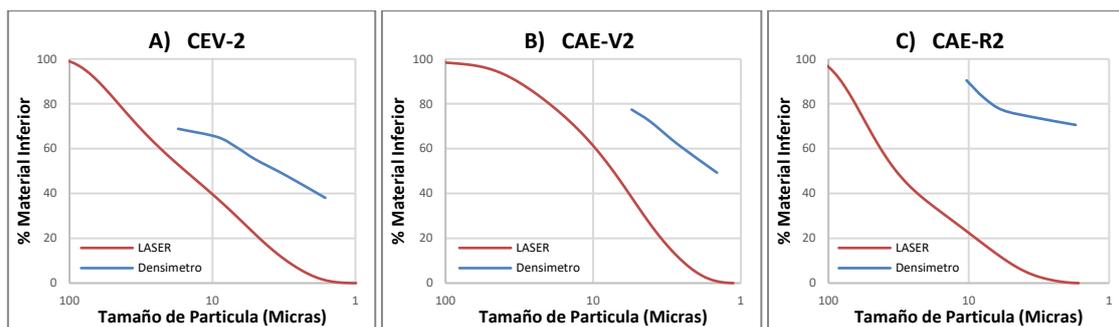


Fig 1. Gráficas comparativas de las curvas granulométricas de cada una de las muestras según el método empleado para conseguir las. Las curvas azules se han realizado bajo la norma y las rojas por difracción láser.

CONCLUSIONES

Hay una importante diferencia en las propiedades de las Arcillas Verdes y Rosas. La muestra de Arcillas Rosas, CAE-R2, tiene menor densidad y mayores valores de límites de Atterberg y, por tanto, mayor capacidad de absorción de agua, lo que no implica una mayor expansividad en posteriores ensayos edométricos o de hinchamiento libre. Esto está relacionado con la microporosidad observada mediante MEB debida a la disposición cara-borde que presenta, mientras que en las muestras verdes es una estructura laminar más cerrada.

Gracias también a la MEB se concluye que, ninguno de los resultados de granulometría es fiable ya que no se estaría midiendo el tamaño de agregados naturales, ni el de cristales individuales, sino de fragmentos y/o agregados cuyo tamaño dependerá de la energía de molienda y de la suspensión de las partículas, y posterior agregación de las mismas. El análisis de los resultados cuestiona la validez y representatividad de los mismos, independientemente del método, y pone de manifiesto la dificultad de obtener un dato fiable de distribución de tamaño de partícula en muestras de naturaleza arcillosa.

REFERENCIAS

- UNE EN-ISO 14688. Investigación y ensayos geotécnicos. Identificación y clasificación de suelos.
- UNE EN-ISO 17892. Investigación y ensayos geotécnicos. Ensayos de laboratorio de suelos.

Tratamiento de aguas de mina con residuos generados al depurar lixiviados de la industria de los fertilizantes

Ricardo Millán-Becerro (*), Sara Romero-Cruz, Rafael Pérez-López, Rafael León, Jonatan Romero-Matos, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías

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

* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Lixiviados ácidos, Tecnología sustrato alcalino disperso, Experimento en columna. **Key Words:** Acid leachates, Dispersed alkaline substrate technology, Column experiment.

INTRODUCCIÓN

Los lixiviados de la balsa de fosfoyesos procedentes de la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva, junto con los drenajes ácidos de mina (AMD) generados durante la oxidación de los residuos ricos en sulfuros presentes en los distritos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), son las principales fuentes de contaminación al Estuario de la Ría de Huelva. Recientemente, Millán-Becerro et al. (2022) trató de forma exitosa lixiviados de fosfoyesos ácidos y ricos en contaminantes (e.g., PO_4 , F, Fe, Al, Zn, Cr, Cu, As, Cd o U) mediante la tecnología pasiva conocida como Sustrato Alcalino Disperso (DAS), utilizando como reactivo portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Durante el tratamiento DAS- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se generó un residuo sólido compuesto principalmente por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), este último es el principal reactivo en el tratamiento de AMD mediante la misma tecnología (Orden et al., 2021). El objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento de la acidez y los principales contaminantes presentes en el AMD durante un tratamiento pasivo DAS usando la calcita resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos como reactivo alcalino. El agua tratada procede de la parte media de la cuenca del Río Odiel, gravemente afectada por AMD, justo en el punto que alimentará a la futura presa de Alcolea, donde se pretende acumular agua para su uso en regadío. No hay discusión desde el punto de vista científico respecto a la mala calidad del futuro agua que almacenará la presa de Alcolea (Olías et al., 2011). La idea es especialmente atractiva desde un punto de vista ambiental ya que se pretende utilizar el residuo sólido resultante del tratamiento de un lixiviado industrial para a su vez tratar un lixiviado de origen minero, fomentando una economía circular.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó una muestra de 25 L de AMD en un recipiente de polietileno. Los parámetros físico-químicos fueron analizados in situ con un equipo multiparamétrico portátil (CRISON MM40+). En el laboratorio, se construyó un sistema DAS constituido por las siguientes partes: (1) un tanque de almacenamiento (5000 cm^3) para el lixiviado ácido conectado a una bomba peristáltica que conduce el agua a razón de $0,3 \text{ mL}/\text{min}$ por una tubería hasta (2) una columna reactiva con un volumen de 568 cm^3 rellena con material reactivo DAS (mezcla 80 % virutas de madera y 20 % residuo sólido rico en calcita resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos), la cual está conectada en serie con (3) un decantador, con una capacidad de 486 cm^3 . Se han realizado muestreos diarios en diferentes puntos a lo largo del sistema de tratamiento (tanque de almacenamiento, salida de la columna DAS y decantador). En todos los muestreos se midieron los parámetros físico-químicos y se obtuvieron muestras para su análisis mediante ICP-OES/MS. Se mostrarán los resultados obtenidos en los primeros 14 días de experimento. Los índices de saturación (IS) de las principales fases minerales que intervienen en la reacción entre AMD y calcita se calcularon mediante el código PHREEQC 3.0 (Parkhurst & Apello, 2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El AMD muestra un valor promedio de pH de 2,73, una conductividad eléctrica (CE) de $3,24 \text{ mS}/\text{cm}$, y concentraciones altas de contaminantes disueltos tales como SO_4 ($2090 \text{ mg}/\text{L}$), Al ($100 \text{ mg}/\text{L}$), Zn ($26 \text{ mg}/\text{L}$), Fe ($14 \text{ mg}/\text{L}$), Cu ($9 \text{ mg}/\text{L}$), además de otros contaminantes minoritarios como Co, Ni y Cd, en concentraciones que varían entre $844 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ y $125 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$. El lixiviado ácido también contiene elementos de alto interés económico, tales como tierras raras e Y (REY), con concentraciones de $488 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ y $347 \text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ para el sumatorio de tierras raras ligeras (ΣLREE ; La-Gd) y sumatorio de tierras raras pesadas (ΣHREE ; Tb-Lu, más Y), respectivamente.

El sistema de tratamiento DAS provoca una reducción de la concentración de la mayoría de los contaminantes (Fig. 1). La disolución de la calcita es capaz de elevar el pH a valores promedio de 7,9 (Fig. 1). El ambiente alcalino logra la eliminación total del Al, Fe, Cu, Cd y REY durante los 14 días del experimento (Fig. 1). Se obtuvieron porcentajes de retención cercanos al 100 % para el Zn los 4 primeros días, sin embargo, la tasa de eliminación de este metal divalente disminuyó hasta el 50 % durante el resto del experimento. Por otra parte, las concentraciones de Ni y Co alcanzaron porcentajes de eliminación cercanos al 100 % los 2 primeros días, sin embargo, las concentraciones en solución se mantuvieron altas durante el resto del experimento.

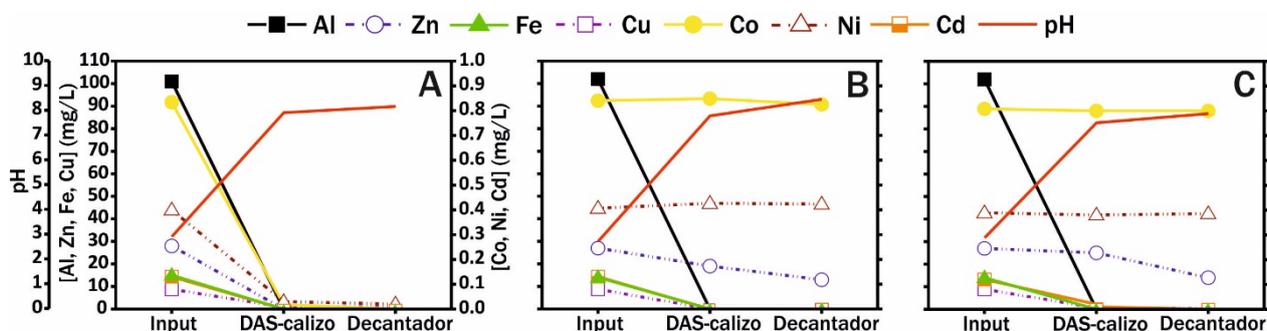


Fig. 1. Evolución de la concentración de los principales contaminantes en los diferentes puntos del sistema de tratamiento DAS. Muestra realizado a 1 día (A), a los 7 días (B) y a los 14 días (C) del experimento.

El descenso en las concentraciones de Fe y Al presentes en el AMD puede ser atribuido a la precipitación de oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos tales como schwertmannita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), sobresaturados en las muestras líquidas de acuerdo al código PHREEQC. Además, basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) podría estar también controlando la retención de Al según Orden et al. (2021). La precipitación de estas fases de Fe y Al podría también jugar un papel en la retención de otros metales tales como Zn, Cu, Co, Ni, Cd y REY, debido a procesos de co-precipitación y/o adsorción (Orden et al., 2021). Además, la disminución en la concentración de Zn y Cu podría estar también asociada a la precipitación de fases carbonatadas (e.g., hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) y malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)), sobresaturadas según el código PHREEQC.

CONCLUSIONES

Los resultados logrados en este estudio muestran la eficacia de la calcita neoformada durante el tratamiento de efluentes industriales para tratar drenajes ácidos de mina. De hecho, el tratamiento propuesto ha logrado la retirada prácticamente total de Al, Fe, Cu y Cd, durante los 14 días de experimento. Así como porcentajes de retención cercanos al 100 % para Zn durante los primeros 4 días, reduciéndose a la mitad durante el resto del experimento. Sin embargo, las concentraciones de Co y Ni sólo fueron afectadas por el tratamiento durante los primeros días de experimento. Por otra parte, el tratamiento produce la retirada total de REY, de alto interés económico, previsiblemente mediante la precipitación de oxihidróxidos-oxihidroxisulfatos de Al.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Universidad de Huelva a través del proyecto EMFHA-SIST (FEDER; UHU-1253533).

REFERENCIAS

- Millán-Becerro, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Pérez-López, R., Fuentes-López, J.M. (2022): Environmental management and potential valorization of wastes generated in passive treatments of fertilizer industry effluents. *Chemosphere*, **133876**.
- Oliás, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749.
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ayora, C. (2021): Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *J. Environ. Manage.* **280**, 111699.
- 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. *US Geological Survey Techniques and Methods*, **6**, A43, 497 p.

Mineralogía y geoquímica de las facies Keuper en el SO de Andalucía

Adolfo Miras Ruiz (1*), Antonio J. Romero Baena (1), Juan de Dios Yáñez Jerónimo (2)

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

(2) Departamento de Geología y Biología. Instituto Aguilar y Cano, 41560, Estepa (España)

* corresponding author: amiras@us.es

Palabras Clave: Facies Keuper, Triásico, Cuarzo, Aragonito, Sevilla, Málaga. **Key Words:** Keuper facies, Triassic, Quartz, Aragonite, Seville, Málaga.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas y margas versicolores evaporíticas de facies Keuper del Triásico presentan la particularidad de incluir en su seno determinados minerales idiomorfos, como cuarzo, (variedad jacinto de Compostela, morión, lechoso, azul, etc.), dolomita (variedad negra “teruelita”), yeso, halita, pirita y aragonito. Estos materiales han sido estudiados por diversos autores en diversas zonas, pero no en el Triásico de las provincias de Málaga y Sevilla. En este trabajo se estudian las zonas de Archidona y Antequera (Málaga) así como Morón de la Frontera y Pedrera (Sevilla) (Fig. 1). En esta última localidad, el Profesor Juan de Dios Yáñez ha encontrado recientemente cristales pseudo-hexagonales de aragonito, siendo la primera noticia que se tiene de la aparición de este mineral en las facies Keuper de la provincia de Sevilla. El objetivo del estudio es la realización de una caracterización químico-mineralógica detallada que permita establecer las relaciones genéticas entre los minerales formados y la roca sedimentaria en la que aparecen.

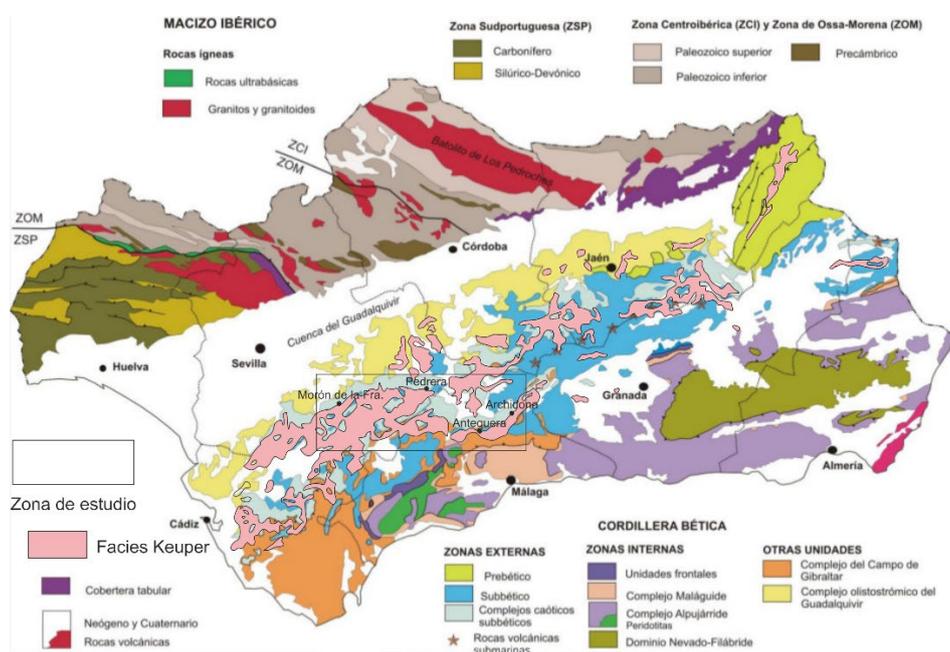


Fig 1. Localización de los puntos de muestreo sobre base cartográfica 1:1000000 del IGME y fotos representativas de cristales recogidos.

METODOLOGÍA

En cada localidad se recogieron muestras de los cristales presentes y de las distintas rocas en las que estaban contenidos. Los cristales de cuarzo y aragonito se limpiaron cuidadosamente hasta eliminar todas las impurezas superficiales. La mineralogía total se estudió por difracción de rayos-X (DRX) (método de polvo) y en la fracción arcillas (agregados orientados con tratamientos de etilenglicol y calentamientos). La cuantificación de fases se realizó mediante refinamiento Rietveld con el programa PROFEX y preparando las muestras con estándar interno de Al_2O_3 . La composición química de elementos mayoritarios y trazas se estudió por fluorescencia de rayos-X (FRX) y análisis puntual por microfluorescencia de rayos-X. El análisis de REE se hizo por ICP-MS/MS. También se realizó un estudio petrográfico por microscopía de luz transmitida en algunos ejemplares de cuarzo y aragonito.

RESULTADOS

Se recogieron ejemplares de cuarzo ahumado “morión” asociados a las arcillas y margas versicolores de Archidona, Antequera y Morón. También se encontraron cuarzos incoloros/lechosos y jacintos de Compostela, asociados a rocas carbonatadas y yesos. En general, se trata de cristales bipiramidados, generalmente con escaso o nulo desarrollo del prisma. En la localidad de Antequera también se encontró cuarzo azul asociado a fracturas en rocas ofíticas, si bien éstos aparecen generalmente rotos e hipidiomorfos. En cuanto al aragonito, los cristales macroscópicos se encontraron en la localidad de Pedrera, asociados a margas. Se trata de prismas individuales de 40 x 5 mm de color gris-marrón rojizo con caras estriadas, aunque ocasionalmente también se encuentran algunas rosetas.

Las rocas de arcillas versicolores y carbonatadas están formadas principalmente por filosilicatos, (illita, clorita, vermiculita e interestratificados de tipo corrensita), calcita (variable) y cuarzo (< 30 %), con trazas de feldespatos, dolomita, yeso y hematites. Las margas de la localidad de Pedrera contienen aragonito en la matriz (15 %). También se ha detectado la presencia de aragonito por DRX en una muestra de Morón (< 5 %), por lo que no se descarta que este mineral pueda aparecer formando cristales macroscópicos en otras localidades cercanas. El análisis mineralógico por DRX de los cristales de cuarzo ha permitido detectar la presencia de anhidrita en la mayoría de variedades, así como la presencia ocasional de minerales de la arcilla. El cuarzo azul contiene impurezas de clorita, anfíboles y mica. En el aragonito se observan impurezas de arcillas como trazas.

Sobre la geoquímica de los cristales de cuarzo habría que destacar la presencia de SO_3 (2-6 %) y Ca, relacionadas con inclusiones de anhidrita, así como trazas de Al_2O_3 , Fe_2O_3 y K_2O posiblemente relacionadas con inclusiones de minerales de la arcilla. También presentan impurezas de Mg (hasta 0,34 % en el cuarzo ahumado y casi ausente en el cuarzo blanco), posiblemente relacionado con la presencia de dolomías en el entorno. Aunque normalmente el color ahumado del cuarzo se asocia a las sustituciones de Al por Si, en este caso parece estar relacionado con impurezas de materia orgánica, lo que es congruente con el contenido en Mg procedente de dolomías ricas en materia orgánica. En el caso de los jacintos de Compostela, el contenido en Ca y S son inferiores a los determinados en las otras variedades, pero presenta mayores contenidos en Al, Fe y K que, en forma de minerales de la arcilla y hematites, podrían ser suficientes para imprimir el intenso color rojizo. En el caso del cuarzo azul, su composición química es muy diferente, destacando su alto contenido en Fe_2O_3 (2,89 %) y bajo en SO_3 (0,29 %).

En relación con la geoquímica de elementos traza, en las rocas destaca la presencia de Sr, que comúnmente sustituye al Ca en sulfatos y carbonatos en cuencas evaporíticas y carbonatadas. Este elemento también presenta concentraciones significativas en los cristales de cuarzo, asociado a las inclusiones de anhidrita. Se excluyen en este caso los cuarzos azules, que probablemente se asocian a fluidos hipogénicos ascendentes a través de fracturas en ofitas. El resto de cuarzos parece tener un origen diagenético, a partir de fluidos hipogénicos percolantes desde un ambiente tipo sebka, que disolvieron la anhidrita y dejaron espacio libre para su cristalización idiomorfa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con la ayuda PR2018/343 del VI Plan Propio de Investigación de la Universidad de Sevilla.

Estudio arqueométrico de morteros de las *Cetariae* XI y XII de Baelo Claudia, Tarifa (Cádiz)

Eduardo Molina-Piernas (1*), Salvador Domínguez-Bella (1), Javier Martínez-López (1), Darío Bernal Casasola (2), Ángel Sánchez-Bellón (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Cádiz, 11519, Puerto Real (España)

(2) Departamento de Historia, Geografía y Filosofía. Universidad de Cádiz, 11003, Cádiz (España)

* corresponding author: eduardo.molina@uca.es

Palabras Clave: Arqueometría, Mortero de cal, Piletas, Garum. **Key Words:** Archaeometry, Lime Mortar, Vats, Garum.

INTRODUCCIÓN

En el Conjunto Arqueológico de Baelo Claudia (Tarifa, Cádiz) se estima que existieron unas 37 fábricas de salazones en la Antigüedad (VV.AA., 2020). Durante las campañas de excavación realizadas entre 2014 y 2019 se encontraron 20 piletas en dos Complejos Industriales (“CP”), las *Cetariae* XI y XII, ambas ligadas a establecimientos salazoneros y de transformación de productos marinos. El proyecto de recuperación del garum que desarrollamos, ha incluido una primera etapa de experimentación en laboratorio y una segunda, con la construcción de piletas experimentales *in situ*, en condiciones y con materiales muy similares a los utilizados en época romana. Dentro de este proceso, es de especial interés poder determinar las principales características texturales y composicionales de los morteros romanos originales en este tipo de construcciones de uso industrial para la fabricación de salazones y garum, producto de lujo en época romana, al objeto de poder reproducir lo más fielmente posible dichos morteros. Por ello, este trabajo presenta el estudio arqueométrico de varios ejemplares de morteros de cal que revisten las piletas de distintos complejos industriales para la producción de salsas piscícolas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los morteros se caracterizan por ser opus signinum, con granos de cuarzo y fragmentos cerámicos como árido, de tamaño entre 0,1 y 3 cm. Mediante perforación se extrajeron 6 y 8 muestras de las paredes de distintas piletas de las *cetariae* XI y XII, respectivamente. Todas las muestras se analizaron mediante (1) lupa digital (LD), (2) microscopía óptica polarizada (MOP), (3) catodoluminiscencia (CL), (4) microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX (SEM), (5) difracción de rayos X (DRX) y (6) fluorescencia de rayos X (FRX).

RESULTADOS

En muestra de mano se han distinguido diferentes formas de alteración como fracturación, alteración, presencia de films biológicos y/o costras pardo-negruczas (LD, Fig. 1). Algunas muestras han presentado pérdida de cohesión; aunque los materiales constructivos *in situ* presentaban en general un buen estado de conservación, manteniendo su integridad original. La petrografía (MOP, Fig. 1) muestra una buena adherencia entre ligante y los distintos áridos utilizados. El rango de tamaño de los fragmentos cerámicos varía desde decenas de micrómetros hasta casi el centímetro y se han diferenciado, *grosso modo*, 3 tipos de cerámicas: 1) cerámica rojiza, con una cantidad variable de foraminíferos, 2) cerámica rojiza oscura sin microfósiles y 3) cerámica amarillenta de pasta muy fina y sin apenas desgrasante. Los granos de cuarzo presentan morfologías subredondeadas y algunos de estos se encuentran altamente fracturados. El tamaño de los poros y su cantidad varía de una muestra a otra. Se han podido identificar costras con óxidos, marcando en ocasiones etapas sucesivas de formación. La matriz es bastante homogénea, sin ninguna estratificación (en rojo, CL, Fig. 1), corroborado por el mapeo de calcio (en rojo, SEM, Fig. 1) mientras que los granos de árido se han destacado en colores azules y verdes en dichas fotografías. Adicionalmente, la CL ha permitido distinguir dos familias de cuarzo, unos en color azul brillante y otros en gris oscuro. La mineralogía y la composición química (Tabla 1) muestran la calcita como fase predominante, con un contenido en cuarzo similar en C-XII. Los valores de Al_2O_3 , MgO , K_2O se correlacionan principalmente con la plagioclasa y piroxeno presentes en las cerámicas, incluso con algún filossilicato. El K_2O también se relacionaría con la silvina. La detección de SO_3 y SrO indicaría la presencia de celestina. Por último, Fe_2O_3 y MnO se correlacionan con las pátinas de óxidos pardo-negruczas observadas en las muestras de mano.

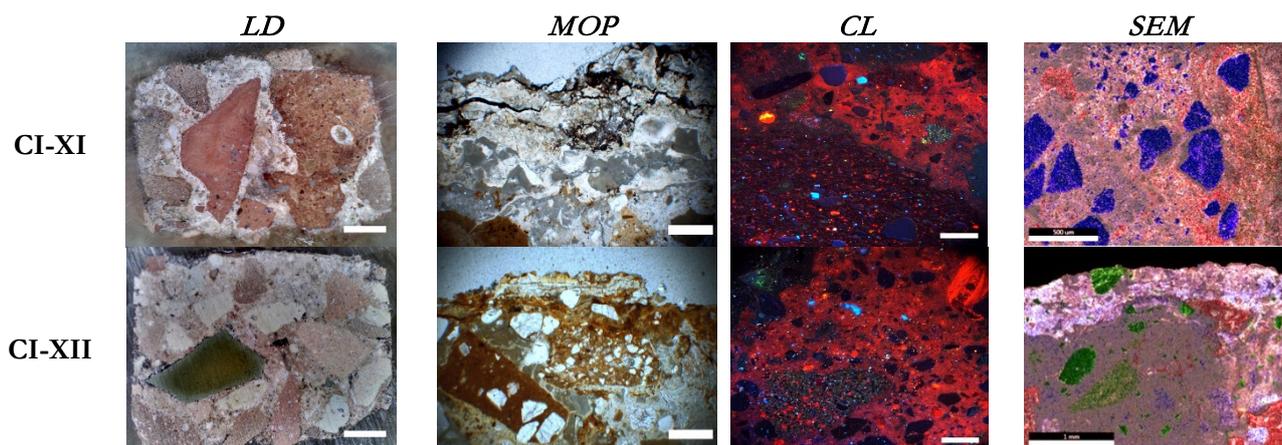


Fig 1. Macro y microfotografías de lupa digital (LD), microscopía óptica (MOP), con catodoluminiscencia (CL) y electrónica de barrido (SEM) de dos muestras ejemplo de cada cetaria. Las barras de escala representan 500 μm , excepto en LD que son 2 mm y SEM-C-XII que es 1 mm.

DRX	Cal	Qz	Pl	Px	Hl+Syl	Ox. Fe	Ox. Mn	Rt	Arg	Crs
CI-XI	xxx	xx-xxx	tr	tr	tr-x	tr	tr	tr	tr	tr
CI-XII	xxx	xx-xxx	x-xx	x-xx	tr	tr	—	tr	tr-x	—
FRX	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SO ₃	SrO
CI-XI	56,37	28,25	5,47	2,11	0,71	5,07	0,74	0,48	0,59	0,13
CI-XII	45,64	44,26	4,01	0,69	0,67	3,80	0,16	0,34	0,28	0,09

Tabla 1. Mineralogía (DRX) y composición química (FRX) promedio. Leyenda: Cal = calcita; Qz = cuarzo; Pl = plagioclasa s.l.; Px = piroxeno s.l.; Hl+Syl = halita y silvina; Ox. Fe = óxidos de hierro s.l.; Ox. Mn = óxidos de manganeso s.l.; Rt = rutilo; Arg = aragonito; Crs = cristobalita; “xxx” = fase mineral principal; “xx” = abundante; “x” = escaso; “tr” = en trazas; “—” = no presente.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estado de conservación es bastante bueno y los procesos de deterioro que afectan a los morteros son variables en función del tiempo en el que han estado expuestos a la intemperie desde su abandono. Se destaca la presencia de algunas fisuras y, sobre todo, costras con material orgánico y pátinas de óxidos. Los resultados mineralógicos y químicos han puesto de manifiesto que no existe apenas diferencia en cuanto a los materiales empleados para la fabricación de los morteros de un conjunto y otro. La presencia de sales solubles se debe a la cercanía del medio costero, mientras que los óxidos, especialmente los de manganeso, a procesos edafogénicos durante el enterramiento de estas estructuras. La técnica CL ha permitido identificar al menos dos fuentes distintas para los granos de cuarzo y que la ausencia de heterogeneidades en los morteros indicaría que estos no tuvieron que ser reparados. Sin duda, la adición de los fragmentos cerámicos fue para incrementar su impermeabilidad ligadas a su funcionalidad para la elaboración de salsas piscícolas. Por último, esta información arqueométrica permitirá continuar mejorando la reproducción de morteros para llevar a cabo nuevos proyectos de arqueología experimental relacionados con la elaboración y recuperación del garum y otras salsas de origen romano.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido cofinanciado por el Proyecto CEIJ-004 del plan propio de la Fundación CEI MAR “proyectos de investigación para jóvenes investigadores CEIMAR 2021”, Fondo Social Europeo (D1113102E3) y la Junta de Andalucía, y los grupos de investigación RNM-373 y HUM-440 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Bernal-Casasola, D., Expósito Álvarez, D.J.A., Díaz Rodríguez, J.J., Palacios Macías V. (2020): Baelo Claudia y los secretos del Garum: atunes, ballenas, ostras, sardinas y otros recursos marinos en la cadena operativa haliútica romana. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz, Cádiz, 256 p.

Carbonation of calcium-magnesium pyroxenes: A reaction-driven fracturing

Luis Monasterio-Guillot (1,2*), Alejandro Fernández-Martínez (2), Encarnación Ruiz-Agudo (1), Carlos Rodríguez-Navarro (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18791, Granada (Spain)

(2) Institut des Sciences de la Terre (Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR). 38000 Grenoble (France)

* corresponding author: luismonasterio@ugr.es

Palabras Clave: Piroxenos, Carbonatación, Fracturas, Zeolitas. **Key Words:** Pyroxenes, Carbonation, Fractures, Zeolites.

INTRODUCTION

Geological Carbon Storage (GCS) via mineralization of CO₂ after its deep injection into mafic and ultramafic geologic formations is a promising strategy to solve the alarming rising levels of anthropogenic CO₂ emissions to the atmosphere (Lackner et al., 1995). Several studies have been focused on the fundamental understanding of the mechanisms involving dissolution of silicate minerals and the subsequent precipitation of carbonate phases. These studies have reported the formation of an amorphous and hydrated silica rich layer covering the mineral surface, also called as “leached layer” or “amorphous silica-rich surface layer” (Ruiz-Agudo et al., 2012). The formation of these layers has been related to a passivation effect of the mineral replacement reaction and therefore, plays a critical role in GCS strategies, controlling the dissolution rate of primary silicate materials and acting as a handicap for their effective CO₂ mineralization (Daval et al., 2009). Reaction-driven fracturing has been observed in carbonation processes and during weathering-related dissolution-precipitation replacement reactions involving volume changes (positive or negative), tensile stress generation and collapse (Røyne & Jamtveit, 2015). It is unknown, however, whether the latter reaction-driven fracturing occurs during primary silicate carbonation.

This study aims to determine experimentally the effects of pH, dissolved inorganic carbon (DIC) source, and carbon speciation in solution under hydrothermal conditions on the carbonation of two of the most abundant clinopyroxenes in the Earth’s crust: augite and diopside. In particular, we aim to shed light onto the effect of secondary silicate mineral formation during carbonation replacement, and its effect on reaction-driven fracturing. Finally, we strive to gather mechanistic and geochemical results of relevance for GCS strategies.

MATERIALS AND METHODS

Augite and diopside crystal specimens of optical quality were cut with a diamond saw into single crystals 1 x 1 x 1 mm in size (~0.005 g). Two types of hydrothermal experiments were performed: (i) dissolution experiments with NaOH in the absence of added DIC and (ii) carbonation experiments in solutions prepared with NaHCO₃ (pH 7.5), or Na₂CO₃ (pH 11.5). Single crystals were placed in PTFE vessels (polytetrafluoroethylene, V_{tot} = 3 mL) with 1 mL of the different solutions described above and subsequently introduced into hydrothermal steel reactors, sealed and heated to 150 °C for 7, 14 and 28 days. At the given time intervals, reactors were cooled at room *T* and opened and crystals were separated and dried at room *T*.

Geochemical calculations and solution speciation were performed using PHREEQC computer code (version 3.3.12, USGS, Reston, VA, USA). The pH of the solutions was measured using a glass electrode (Metrohm) and the concentration of ions in reacted solutions was determined by ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 8300). Scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 400) was used for chemical microanalysis and high-resolution X-ray micro-computed tomography (Micro-CT, VERSA Xradia 510, ZEISS) was used to disclose and quantify the spatial distribution of reactant and product phases. Finally, all reacted crystals were thoroughly crushed using an agate mortar (grain size < 200 μm) and analyzed by X-ray diffraction (XRD) using an X’Pert PRO diffractometer (PANalytical) with the following instrumental parameters: Cu K α -radiation (λ = 1.5405 Å), 40 mA current, 45 kV tension, 3–70 °2 θ measurement range, 4 s per step, and 0.04 °2 θ step size. Diffraction patterns were analyzed using the computer software HighScore Plus 2.2.4 (PANalytical).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of pH and secondary phases precipitation during dissolution-carbonation

Dissolution, which is pH-dependent, is considered the rate limiting step of the carbonation reaction and therefore, the highest replacement to calcite should be observed in the pure water runs (i.e., lowest pH) while the lowest should be observed for Na₂CO₃ experiments (i.e., highest pH). This model is in good agreement with the results obtained in augite runs. However, a higher replacement of diopside was achieved in Na₂CO₃ runs than in water experiments. Geochemical calculations of the saturation index of calcite in our experiments are in good agreement with our experimental results, showing that in NaHCO₃ runs calcite precipitation reached the highest yield as compared to the other systems (24.6 wt. % in augite and 11.7 wt. % in diopside). Enhance dissolution-carbonation reaction was observed in NaHCO₃ systems due to the relative constant pH of the reaction. Regarding secondary phases formation, precipitation of iron oxides was observed, favorizing the progress of the reaction according to Le Chatelier's principle. Concerning silicate phases, amorphous silica, Magnesium-Silicate Hydrate (MSH) and Na-phillipsite precipitated in our experiments despite the undersaturation of all these phases in the bulk solution. All these phases were observed in etch pits and fractures. Their formation and their filling by secondary phases evidence a dissolution-precipitation mechanism taking place at the mineral-fluid interface (Ruiz-Agudo et al., 2012). In Na₂CO₃ runs, no amorphous silica was observed for both pyroxenes replacement, due to the exponential increase of silica solubility at pH > 9 and indeed, lower mineral replacement was observed. Therefore, our experimental results demonstrate that the formation of secondary silicates (and oxides) played a key role in silicate carbonation due to the importance of side reactions in enhancing dissolution of primary silicates and the subsequent carbonation.

Effect of reaction-driven fracturing

Reaction-induced fracturing is another crucial effect that strongly contributes to enhance the primary silicates carbonation. Augite crystals with Na-phillipsite precipitate showed pervasive fracturing whereas no fractures were observed in the rest of the crystals with the exception of diopside in high pH runs due to the presence of MSH. The precipitation of these phases started in the etch-pits of the host materials and continued by filling cracks generated by crystallization pressure. Due to the difference in chemical potential between ions in solution and in a solid phase, a pressure can be exerted by a solid crystallizing in a supersaturated solution, and such a crystallization pressure can be transmitted to confining surfaces such as the walls of pores or cracks. Our calculations for augite crystals showed values of critical stress in the order of 100 MPa (overcoming the tensile strength of the pyroxene, and thus enabling fracture generation) and a supersaturation $\beta = 2.69$ for Na-phillipsite. Thus, the reaction-driven fracturing can be summarized as a fracture formation due to the crystallization pressure exerted by the precipitation of secondary phase in etch-pits that excess the critical stress of the hosting-material and causes the crack opening and the propagation of the fractures. Therefore, this reaction-driven fracturing is crucial for the advancement of the carbonation reaction, resulting in the highest carbonate yields observed in our experiments.

CONCLUSIONS

This work highlights the important role of secondary phases precipitation in the advancement of the mineral carbonation reactions, the formation and propagation of fractures and the filling of dissolution pits and fractures by these phases, only achieved by interface-coupled dissolution-precipitation mechanism.

REFERENCES

- Daval, D., Martínez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffe, B., Guyot, F. (2009): Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chem. Geol.*, **265**, 63–78.
- Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L. Sharp, D. H. (1995): Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, **20**, 1153–1170.
- Røyne A. & Jamtveit B. (2015): Pore-scale controls on reaction driven fracturing. *Rev. Mineral. Geochem.*, **80**, 25–44.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., Rodríguez-Navarro, C. Putnis, A. (2012): Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. *Geology*, **40**, 947–950.

Influencia de la comunidad microbiana de la bentonita en la biotransformación del Se(IV) y la corrosión del cobre a altas temperaturas

Mar Morales-Hidalgo (1*), Cristina Povedano-Priego (1), F. Javier Huertas (2), Isabel Guerra-Tschuschke (3), Cecilia de la Prada Sánchez (3), Fadwa Jroundi (1), Mohamed L. Merroun (1)

(1) Departamento de Microbiología. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

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

(3) Centro de Instrumentación Científica. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

* corresponding author: marmh@ugr.es

Palabras Clave: Selenio, Bentonita, Cobre, Corrosión. **Key Words:** Selenium, Bentonite, Copper, Corrosion.

RESUMEN

Debido al peligro que suponen los residuos radiactivos de alta actividad, la Organización de las Naciones Unidas se comprometió a proteger las generaciones futuras de su daño potencial (Tondel & Lindahl, 2019). En las últimas décadas, se han sugerido diversas estrategias para gestionar estos residuos llegando, a día de hoy, a un consenso internacional en que la forma más apropiada y segura es inmovilizándolos y confinándolos en un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) situado en una formación geológica estable (Vance & Begg, 2010). El AGP constaría de múltiples barreras para garantizar la seguridad a largo plazo, entre ellas un contenedor metálico donde se encapsularían los residuos, y un material de relleno y sellado a modo de barrera de contención en caso de fuga (Povedano-Priego et al., 2022). Además, los residuos emitirán mucho calor durante los primeros cientos de años llegándose a alcanzar temperaturas de más de 60 °C. Es por todo ello, que el diseño del contenedor es un punto clave, siendo el cobre uno de los materiales más apropiados para su uso gracias a su resistencia frente a la corrosión y a las altas temperaturas (Keech et al., 2021). Con respecto al material de relleno y sellado, la bentonita ha sido seleccionada como la mejor candidata para esta función debido a las buenas características que presenta (buena conductividad térmica, capacidad de hinchamiento, estabilidad físico-química, etc.).

Entre los radionúclidos presentes en este tipo de residuos, el isótopo 79 del selenio es uno de los más críticos. Así pues, es necesario hacer el estudio de uno de los peores escenarios (escape de residuos, infiltración de aguas subterráneas) que podría ocurrir para así determinar cómo responderían las barreras artificiales de bentonita y contenedor metálico. Concretamente, en este trabajo se pretende estudiar el impacto de las comunidades bacterianas presentes en la bentonita sobre la transformación del selenito [Se(IV)] a nanoestructuras de selenio elemental [Se(0)], además de la influencia de estas comunidades en la corrosión del cobre, todo ello a altas temperaturas.

Varios microcosmos de bentonita saturados con agua de poro se han tratado con Se(IV) y donadores de electrones (acetato y lactato), y se han incubado en anaerobiosis a 60 °C. Se adicionó sulfato como aceptor final de electrones para estimular a las bacterias sulfatorreductoras, principales implicadas en la corrosión del cobre. Además, para acelerar los procesos microbianos, se inoculó un consorcio bacteriano compuesto por géneros como *Stenotrophomonas* y *Pseudomonas* en algunos de los tratamientos. Todos los microcosmos incluían placas de cobre puro inmersas en la bentonita para llevar a cabo los estudios de corrosión. Tras 4 días de incubación, el sobrenadante de los tratamientos con selenio y consorcio viró a un color naranja rojizo, hecho indicativo de la presencia de Se(0). Con el fin de elucidar los procesos de transformación del Se, se ha realizado una caracterización microscópica (microscopía electrónica de transmisión y barrido-STEM y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución-HRTEM) y espectroscópica (energía dispersiva de rayos X). Los resultados de este estudio demostraron la presencia de nanoesferas de Se amorfo y nanocristales de Se monoclinico intracelulares tras 4 y 14 días de incubación. También se detectaron nanoestructuras extracelulares de selenio monoclinico. Mediante microscopía de barrido de presión variable (VP-FESEM), se determinó la presencia de productos de corrosión como sulfuros y óxidos de cobre en la superficie de muestras de cobre tras 2 meses de

incubación. En los tratamientos con selenio, esta corrosión era menor, por lo que podría indicar la existencia de una competencia entre el selenio y el azufre como aceptor final de electrones (Hockin & Gadd, 2003).

Por todo ello, este trabajo pone de manifiesto la importancia de estudiar la respuesta de la comunidad microbiana de la bentonita frente a un posible escenario en los futuros AGP donde la seguridad se vea comprometida por un fallo en los contenedores, liberando radionúclidos al exterior.

REFERENCIAS

- Hockin, S.L. & Gadd, G.M. (2003): Linked redox precipitation of sulfur and selenium under anaerobic conditions by sulfate-reducing bacterial biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 7063-7072. DOI: 10.1128/aem.69.12.7063-7072.2003.
- Keech, P.G., Behazin, M., Binns, W.J., Briggs, S. (2021): An update on the copper corrosion program for the long-term management of used nuclear fuel in Canada. *Corros. Mater.*, **72**, 25-31. DOI: 10.1002/maco.202011763.
- Povedano-Priego, C., Jroundi, F., Lopez-Fernandez, M., Morales-Hidalgo, M., Martín-Sánchez, I., Huertas, F.J., Dopson, M., Merroun, M.L. (2022): Impact of anoxic conditions, uranium (VI) and organic phosphate substrate on the biogeochemical potential of the indigenous bacterial community of bentonite. *Appl. Clay Sci.*, **216**, 106331. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106331.
- Tondel, M. & Lindahl, L. (2019): Intergenerational Ethical Issues and Communication Related to High-Level Nuclear Waste Repositories. *Curr. Environ. Health Rep.*, **6**, 338-343. DOI: 10.1007/s40572-019-00257-1.
- Vance, E.R. & Begg, B.D. (2010): Immobilisation of spent nuclear fuel and high-level radioactive waste for safe disposal in geological repository systems. *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. Woodhead Publishing, 261-285.

Geoquímica de niveles carbonatados de la provincia de Granada utilizables para la fabricación de cal hidráulica natural: datos preliminares

Salvador Morales Ruano (1,2*), Anna Arizzi (1), Giuseppe Cultrone (1), Clara Parra Fernández (1), María Gracia Bagur González (2,3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

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

(3) Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: smorales@ugr.es

Palabras Clave: Rocas carbonatadas, Cordillera Bética, Zonas Internas, Calicasas, Montefrío, Sierra Elvira. **Key Words:** Carbonate rocks, Betic Cordillera, Internal Zones, Calicasas, Montefrío, Sierra Elvira.

INTRODUCCIÓN

En Andalucía existen diversas empresas que comercializan cales hidráulicas naturales y morteros elaborados con ellas, pero no existen plantas productoras de este tipo de aglomerante, que se importa en su totalidad del extranjero. En la mayoría de los casos del sector, la falta de producción está condicionada por la disponibilidad de la materia prima. Esta no debería ser la razón de la ausencia de fabricación de cales hidráulicas naturales en Andalucía, teniendo en cuenta la presencia casi omnipresente de afloramientos calizos con contenidos arcillosos variables.

Con esta idea en mente, se ha iniciado una exploración de afloramientos en las Cordilleras Béticas que puedan reunir las características adecuadas para su selección, partiendo del trabajo de Rodríguez Ávila (1912), en el cual sobre la base del índice hidraulicidad y del contenido en arcillas, ya se identificaban un conjunto de afloramientos de la provincia de Granada que, al menos a priori, reunían las características adecuadas para su utilización como materia prima para la obtención de cales hidráulicas naturales. Este autor identificó cuatro áreas en la provincia de Granada (Sierra Elvira-Atarfe, Montefrío, Calicasas y Caniles) en las que localizó materiales que pudieran dar lugar a cales con diferentes grados de hidraulicidad (hidráulicas, moderadamente hidráulicas, débilmente hidráulicas). En nuestro trabajo se intentan localizar los afloramientos descritos por Rodríguez Ávila (1912) –con el hándicap de que carece de coordenadas geográficas y que las referencias topográficas que aporta en su mayoría no existen en la actualidad– con objeto de caracterizar los diferentes litotectos y, a su vez, que esta caracterización aporte criterios geoquímicos para posteriores exploraciones en otros yacimientos de las Zonas Internas de la Cordillera Bética.

GEOLOGÍA

En esta primera fase del estudio se han tomado muestras de los afloramientos más cercanos a Granada capital (Sierra Elvira, Montefrío y Calicasas). El afloramiento de Sierra Elvira se localiza en el Subbético Medio meridional (Zonas Internas de la Cordillera Bética) y en él se han tomado muestras margosas procedentes de los niveles definidos como 36 (constituido por margocalizas, margas y calizas nodulosas del Domeriense-Toarciense), 37 (margocalizas silíceas y radiolaritas del Dogger) y 38 (calizas y calizas margosas con sílex del Malm) en la hoja 1009 del mapa geológico de España (Instituto Geológico y Minero de España, 1988a). En el afloramiento de Montefrío, las muestras estudiadas proceden de los niveles definidos como 35 (margas y margocalizas rosadas, del Senoniense-Paleógeno) y 36 (margas claras con niveles turbidíticos, del Oligoceno) en la hoja 1008 del mapa geológico de España (Instituto Geológico y Minero de España, 1988b) -o sus equivalentes 19 y 21 respectivamente en la hoja 990 (Instituto Geológico y Minero de España, 1992)-. Por último, en el afloramiento de Calicasas, las muestras analizadas proceden del nivel definido como 46 (calizas y margocalizas del Neógeno de la Depresión de Granada) en la hoja 1009 anteriormente citada.

METODOLOGÍA

Se han analizado 56 muestras mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma (ICP-MS) para el análisis de elementos mayores y traza. Los análisis se han realizado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de elementos mayores mediante FRX pone de manifiesto que en las muestras analizadas los valores más altos se corresponden con los obtenidos para CaO ($\bar{x}=35,48\%$) y LOI ($\bar{x}=29,40\%$), seguido por SiO₂ ($\bar{x}=26,09\%$, aunque presenta valores erráticos). Del resto de elementos mayores analizados, sólo Al₂O₃ ($\bar{x}=4,21\%$), Fe₂O₃ ($\bar{x}=1,82\%$) y MgO ($\bar{x}=1,10\%$) presentan valores medios por encima de 1%, presentando el resto de elementos analizados (MnO, Na₂O, K₂O, Ti₂O, P₂O₅) valores medios por debajo de la unidad. La matriz de correlación pone de manifiesto una marcada correlación positiva entre Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O ($r > 0,9$ en todos los casos) así como entre CaO y LOI ($r > 0,99$) y una correlación negativa entre CaO (y LOI) con SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O ($r < -0,8$ en todos los casos). Estos rasgos son propios de la presencia de calcita, cuarzo y cantidades menores de filosilicatos como fases minerales identificadas.

El estudio de elementos trazas analizados mediante ICP-MS ha servido para identificar algunos rasgos sobre las condiciones paleoambientales. A partir de las relaciones Sr/Ba (Li et al., 2022) se deduce que la paleosalinidad estuvo controlada por la presencia de aguas salinas (83% de los casos), aunque puntualmente (17% de los casos), en algunas muestras de Sierra Elvira, se observan valores compatibles con la participación de aguas dulces. A partir de las relaciones entre determinados elementos traza -Co, Cr, Ni, Sc, Th, U, V- (Shaltami & Bustany, 2021) se determinan las condiciones redox, predominando las condiciones óxicas (77% de los casos) frente a las anóxicas. Por otro lado, la mayoría de las muestras se proyectan en el campo de los carbonatos de cuencas de margen continental de aguas someras propuesto por Zhang et al. (2017) a partir de las anomalías de δCe y δEu , si bien otros parámetros químicos propuestos por estos mismos autores en este mismo artículo no siempre son tan determinantes en la discriminación entre los diferentes ambientes de formación considerados.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado con el proyecto de investigación PID2020-119838RA-100.

REFERENCIAS

- Instituto Geológico y Minero de España (1988a): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1009/19-41. Granada. DL: M-30.451 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1009> [consulta: 16 abril 2022].
- Instituto Geológico y Minero de España (1988b): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1008/18-41. Montefrío. DL: M-30.452 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1008> [consulta: 16 abril 2022].
- Instituto Geológico y Minero de España (1992): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 990/18-40. Alcalá la Real. DL: M-10.720-1992. <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=990> [consulta: 16 abril 2022].
- Li, F., Ma, X., Lai, X. (2022): Petrography, geochemistry and genesis of dolomites in the upper Cambrian Sanshanzi Formation of the western Ordos Basin, northern China. *J. Asian Earth Sci.*, **223**, 104980. DOI: 10.1016/j.jseaes.2021.104980.
- Rodríguez Ávila, M. (1912): Investigaciones analíticas sobre cales hidráulicas de la provincia de Granada. Congreso de la Asociación Española para el Progreso de la Ciencia. Sección 3º Ciencias Físico Químicas, 19-32.
- Shaltami, O.R. & Bustany, I. (2021): Elemental geochemistry of sedimentary rocks – A review. 2nd International Symposium on Geosciences. Proceeding Book. 93-110. https://www.researchgate.net/publication/351127270_Elemental_geochemistry_of_sedimentary_rocks_-_A_review [consulta: 16 abril 2022].
- Zhang, K.J., Li, Q.H., Yan, L.L., Zeng, L., Lu, L., Zhang, Y.X., Hui, J., Jin, X., Tang, X.C. (2017): Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings. *Earth Sci. Rev.*, **167**, 27-46. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.02.003.

Patrones de degradación en murallas en tapia: el uso de matrices de vulnerabilidad y SIG en estudios de caracterización

Mónica Moreno (*), Rocío Ortiz, Pablo De la Cruz, Pilar Ortiz

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Universidad Pablo de Olavide, 28040, Sevilla (España)

* corresponding author: mmorfal@upo.es

Palabras Clave: Diagnosis, Murallas, Tapia, Patologías, Patrón de degradación, Vulnerabilidad. **Key Words:** Degradation pattern, Diagnosis, Pathologies, Rammed earth, Rampart, Vulnerability.

INTRODUCCIÓN

Las murallas en tapia son atributos característicos del paisaje histórico del sur de Europa y el Norte de África que aparecen en muchas ciudades. Esta situación ha motivado que los estudios de caracterización y las intervenciones de rehabilitación de estas estructuras sean cada vez más frecuentes.

La tapia es una mezcla de arena, grava y arcilla que se compacta por apisonado en el interior de un encofrado de madera. Los cambios en la humedad y temperatura hacen que sufra procesos de absorción y desorción constantes que provocan manchas de humedad, erosión, arenización, grietas y pérdidas de material (Moreno et al. 2019). La vulnerabilidad de las murallas ante estos fenómenos depende de la porosidad abierta, la proporción de arcillas, el añadido de cal; las restauraciones; y del clima del entorno. Todos estos factores condicionan los patrones de degradación que presentan con el tiempo (Pauporté & Sgambi, 2019).

Por este motivo, en este estudio se plantea el uso de matrices de vulnerabilidad y Sistemas de Información Geográfica (SIG) como herramientas útiles para el registro de patrones de degradación en fortificaciones en tapia. Su implementación en la fase de caracterización y diagnosis aumenta la representatividad de los estudios efectuados y minimiza la toma de muestras. Para comprobar la utilidad de las herramientas propuestas, se plantea documentar las patologías que afectan a la muralla urbana de la Macarena en Sevilla y el Marrubial en Córdoba mediante el uso de matrices de vulnerabilidad y SIG. Los resultados permiten identificar patrones de degradación y diferenciar áreas con distintos procesos de alteración y que por tanto deben ser incluidas en una toma de muestras.

MÉTODOS

Los casos de estudio analizados son la muralla urbana del Marrubial en Córdoba y el tramo de la muralla urbana de la Macarena en Sevilla. Para su estudio, el tramo del Marrubial ha sido dividido en 34 unidades de análisis y el tramo de la Macarena en 42 unidades de análisis compuestas por torreones y lienzos.

Para registrar los patrones de degradación de ambas fortificaciones, se ha empleado la matriz de vulnerabilidad Art-Risk 1 adaptada a tapia (Moreno et al 2019). Se trata de una matriz de tipo Leopold que permite el diagnóstico de monumentos con una perspectiva multicriterio (Galán & Aparicio, 2013). Para cuantificar los daños, se registran las patologías con valores de magnitud de 1 a 10 y la frecuencia de aparición de las patologías con valores de 1 a 3. La intensidad de los daños es calculada a partir de la siguiente ecuación: $I_i = M_i + (F_i - 1)$ donde I es la intensidad, M es la magnitud y F es la frecuencia.

A partir de los datos recogidos en el diagnóstico *in-situ*, se calcula para cada unidad de análisis la frecuencia y la intensidad de los daños. Además, para cada tramo de muralla se calcula la frecuencia total y el promedio de intensidad. Estos valores son migrados como capa vectorial a ArcGIS Pro 2.8.6®, un SIG, que evalúa su dimensión espacial y los relaciona con las características del entorno en el que aparecen.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del registro de las 76 unidades de análisis identifican patrones de degradación similares en ambas murallas y estrechamente relacionados con el acceso de agua al interior de los muros de tierra. La figura 1 muestra como en la muralla de Córdoba las patologías más frecuentes son biocostras (100 %), manchas de humedad (94 %) y erosión (91 %). En Sevilla se registran patrones de degradación muy similares, con manchas de humedad (100%), erosión (98 %) y presencia de biocostras (98 %). La presencia de desplazados (62 %), arenización (55 %) y fracturas (52 %) en Sevilla está relacionada con estadios más avanzados de deterioro asociados a la circulación continua de agua y a restauraciones antiguas que tienden a desprenderse de los muros originales. En Córdoba los desplazados (12 %) y la arenización (26 %) son menos frecuentes e indican mayor compatibilidad entre intervenciones y restos originales (Fig. 1). Al presentar ambas murallas patrones de degradación similares, la menor intensidad registrada en Córdoba indica frecuencias de aparición más bajas asociadas a un estado más incipiente de degradación (Fig. 1).

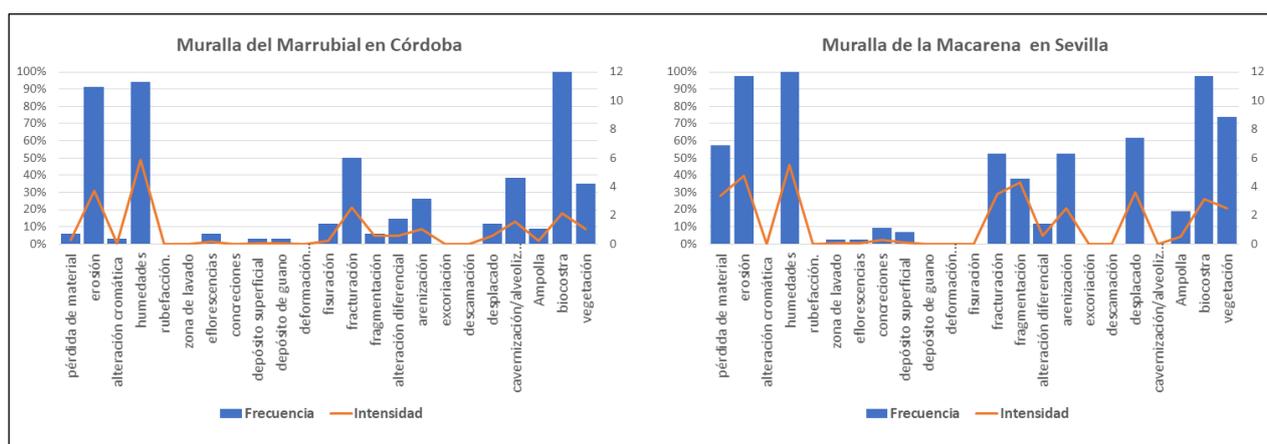


Fig. 1. Patrones de degradación según frecuencia total e intensidad promedio. Tramo del Marrubial y de la Macarena.

El uso de SIG ha identificado diferencias en los patrones de degradación registrados en el interior y exterior de las murallas. Mientras que los desplazados se concentran en las caras externas de las murallas, las zonas internas tienden a sufrir procesos de arenización y erosión con mayor frecuencia.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la utilidad del uso de matrices y SIG para evaluar la vulnerabilidad y como paso previo a la selección de los puntos de muestreo, ya que permite considerar la existencia de posibles variaciones composicionales en aquellas zonas que presentan patrones de degradación diferentes. A largo plazo, la implementación de este tipo de metodologías ayuda a comprender como funcionan los añadidos históricos y restauraciones y puede ayudar a la toma de decisiones para minimizar el deterioro de las fortificaciones.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido efectuado gracias a FENIX (PID2019-107257RB-I00) proyecto RETOS del Ministerio de Ciencia e Innovación y los proyectos RESILIENT-TOURISM (PYC20 RE 034 UPO) y Diagnostico y Catalogación del Patrimonio Arquitectónico Andaluz mediante Análisis de Riesgos y Vulnerabilidad (UPO.20-01) financiados por la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Galán, E. & Aparicio, P. (2013): The environmental risk assessment applied to cultural heritage. A methodological approach. En "Built Herit. 2013-Monit. Conserv. Manag. Conf", M. Boriani, ed. Politécnico de Milano Press, Milan, 1405-1409.
- Moreno, M., Ortiz, P., Ortiz, R. (2019): Vulnerability Study of Earth Walls in Urban Fortifications Using Cause-Effect Matrixes and GIS: the Case of Seville, Carmona and Estepa Defensive Fences. In "MAAJ", **19**, 119-138.
- Pauporté, E. & Sgambi, L. (2019): Vulnerability of earth material to water: A state of the art. En "Structures and Architecture: Bridging the Gap and Crossing Borders", P.J.S. Cruz, ed. CRC Press, London, 1123-1130.

Comportamiento hidrogeoquímico de las tierras raras (REE) en los drenajes ácidos de minas de Tharsis (España)

Raúl Moreno González (*), Carlos Ruiz Cánovas, Manuel Olías

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

* corresponding author: raul.moreno@dct.uhu.es

Palabras Clave: Sulfuros, Drenaje ácido de minas, Tierras raras. **Key Words:** Sulphides, Acid mine drainage, REE.

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes riesgos para las aguas superficiales y subterráneas de las zonas con minería de sulfuros es el drenaje ácido de minas (AMD). La pirita (y otros sulfuros) contenidos en los residuos mineros se oxidan y generan un lixiviado muy ácido, con altas concentraciones de sulfatos, Fe y otros metales y metaloides. Los lixiviados de AMD pueden contener altas concentraciones de tierras raras (REE) procedentes de las rocas encajantes debido a que las condiciones ácidas aumentan su disolución. La recuperación potencial de REE de AMD ha despertado un gran interés en investigación los últimos años debido a sus altas concentraciones (Ayora et al., 2016). Las minas de Tharsis son las segundas en importancia dentro de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La explotación minera ha dejado 5 cortas mineras, 4 de ellas inundadas, y un enorme volumen de escombreras de residuos (Fig. 1). Los principales cursos de agua del área están profundamente contaminados debido a los numerosos lixiviados ácidos, que tienen altas concentraciones de REE (valor medio de 1,7 g/L de REE; Moreno-González et al., 2020). Los principales objetivos de este trabajo son investigar el comportamiento de REE en diferentes condiciones hidrológicas y los factores que controlan la movilidad de estos elementos.

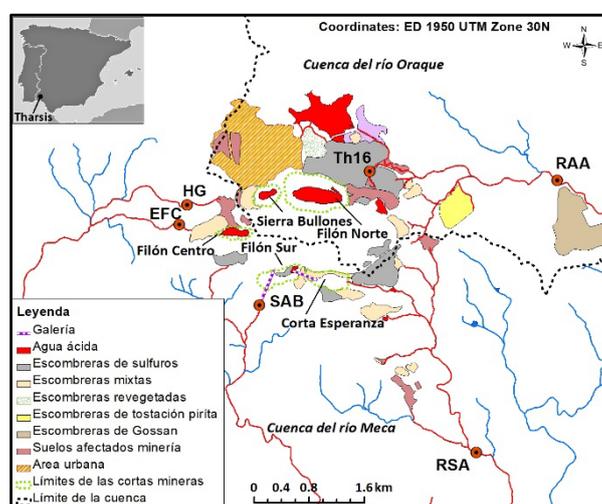


Fig 1. Mapa del área de estudio donde se muestra las cortas mineras, las escombreras, los cursos de agua y los puntos de muestreo.

METODOLOGÍA

Para investigar el comportamiento de las REE, se seleccionaron seis puntos de muestreo (Fig. 1) que pueden clasificarse en dos grupos: 1) arroyos que recogen los lixiviados ácidos de las minas de Tharsis junto con aguas de escorrentías limpias (RAA y RSA) y 2) focos donde se originan los lixiviados de AMD (EFC, HG, SAB y Th16), incluyendo galerías y escombreras. El período de muestreo comprendió dos años (diciembre de 2016 a diciembre de 2018) con una frecuencia variable dependiendo de las condiciones hidrológicas (aproximadamente mensual en períodos secos y quincenal en la época de lluvias). En los puntos de muestreo se recogieron muestras de agua, se midieron los parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica -CE-, potencial de oxidación-reducción –

ORP- y temperatura) con una sonda multiparamétrica Crison MM40+ y el caudal (Q) con un molinete Flow Probe Mod. 111. Las muestras de aguas fueron analizadas por ICP-OES e ICP-MS en los laboratorios de la Universidad de Huelva.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los mayores caudales se registraron en los arroyos estudiados (RAA y RSA), que mostraron una gran variabilidad (rango intercuartil de 2-13 L/s). Los focos de AMD exhibieron unos caudales más bajos (valor medio < 3,3 L/s). Los valores de pH fueron muy ácidos manteniéndose por debajo de 3 en todos los puntos de muestreo. En cuanto a CE, RAA, RSA y Th16 mostraron valores superiores (media de 19-23 mS/cm) que EFC, HG y SAB (media < 8 mS/cm). Con respecto a las concentraciones de REE, las muestras con valores más altos de CE también exhibieron concentraciones más altas de REE (medias de 3,2 mg/L para RAA, 3,4 mg/L para Th16 y 2,6 mg/L RSA, con valores máximos de hasta 7 mg/L). Por otro lado, EFC mostró valores más bajos (valor medio de 1,5 mg/L) mientras que SAB y HG fueron los puntos de muestreo con menor concentración de REE (valor medio < 0,3 mg/L). La Figura 2 muestra la relación entre la concentración de REE y los valores de Q, pH, EC en los puntos de muestreo. No existe una buena correlación entre el pH y REE en las muestras estudiadas. RAA, RSA y HG exhiben una correlación negativa relativamente elevada (-0,34 a -0,67), mientras que EFC, SAB y Th16 presentan correlaciones negativas muy bajas o ligeramente positivas (-0,11 a 0,33). En el caso de CE, existe una correlación positiva muy elevada con las concentraciones de REE en los arroyos (r de 0,94 en RAA y RSA; Fig. 2). En cambio, se observa una correlación más pobre o incluso negativa en los focos de AMD ($-0,52 < r < 0,78$). Con respecto al caudal, se tienen valores de correlación negativas muy elevados en los arroyos ($r < -0,88$; Fig. 2), mientras que los focos de AMD presentan correlaciones negativas, pero más bajas (r entre -0,39 y -0,79).

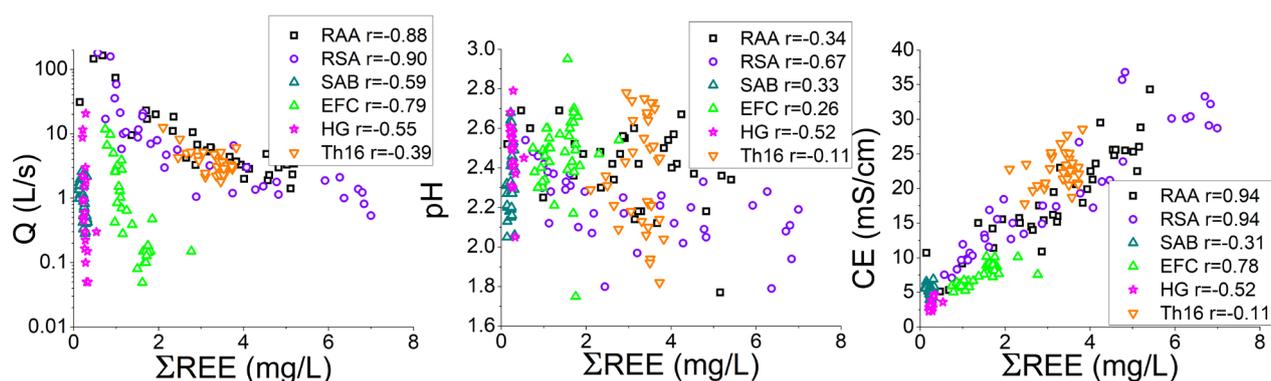


Fig 2. Relaciones entre la concentración de REE y caudal, pH y CE en los puntos de muestreo (coeficientes de correlación de Spearman).

Los lixiviados ácidos de la zona de Tharsis tienen altas concentraciones de REE alcanzando valores de 7 mg/L. En general, las REE no muestran una buena correlación con el pH, lo que puede deberse a que este parámetro está tamponado por la precipitación de Fe ($\text{pH} < 3$) y no es un buen indicador del grado de afección por AMD en la zona de estudio. Por el contrario, existe una correlación positiva muy elevada de las concentraciones de REE con la CE, sobre todo con los arroyos ($r > 0,94$). En cambio, con el caudal muestran una correlación negativa siendo elevada en los arroyos ($r < -0,88$). La diferencia entre los arroyos y los focos de generación de AMD se debe al mayor efecto de dilución producido por la escorrentía después de las lluvias en los arroyos, lo que provoca que en estos episodios descendan las concentraciones disueltas de REE y la conductividad eléctrica cuando el caudal se incrementa. Por otro lado, los focos de AMD tienen un comportamiento hidrológico más complejo, con una menor variabilidad de caudal, CE y concentración de REE. A este respecto, se observan distintos comportamientos entre los focos contaminantes que deben estar relacionado con sus diferentes tipologías (escombreras, suelos contaminados o galerías subterráneas).

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 Element and Yttrium from Passive-Remediation System of Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol*, **50**, 8255-8262.
- Moreno-González, R., Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F. (2020): Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environ. Pollut.*, **259**, 113829.

Estudio en MEB-EDX de la evolución temporal de bentonita MX-80 y FEBEX en contacto con acero

Carlos Mota Heredia (1*), Jaime Cuevas Rodríguez (1), Ana Isabel Ruiz García (1), Almudena Ortega Martos (1), María Jesús Turrero Jiménez (2), Elena Torres Álvarez (2), Raúl Fernández Martín (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

(2) Departamento de Medio Ambiente. Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: carlos.mota@uam.es

Palabras Clave: Bentonita, Corrosión, MEB-EDS. **Key Words:** Bentonite, Corrosion, SEM-EDX.

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la vía de gestión de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) más aceptada a nivel mundial. Para ello, se utilizan sistemas de barreras de ingeniería para contener los RRAA durante largos periodos de tiempo (10^6 años). Los residuos emiten energía en forma de calor, calentando el contenedor metálico que los encapsula y la barrera de bentonita contigua que rellena las galerías de almacenamiento. A su vez la bentonita es hidratada desde la roca en la que se han construido las galerías. En este trabajo se aborda el estudio de dos bentonitas en contacto con acero mediante el análisis de imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis de energía de dispersión de rayos X (EDX).

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se ha realizado usando las siguientes bentonitas:

a) MX-80, procedente de Wyoming (EEUU) es considerado el material referencia de relleno y buffer en varios países. Se caracteriza por ser una bentonita sódica con un contenido mineralógico de montmorillonita en torno a un 80 %, con cuarzo, cristobalita, feldespato-K y plagioclasas como minerales accesorios, y otros minerales como micas y calcita en menor cantidad. Además, contiene trazas de yeso, goethita, magnetita, anfíboles y pirita.

b) FEBEX, extraída del Cortijo de Archidona, en la Serrata de Níjar, Almería, España, es el material buffer de referencia para el almacenamiento geológico profundo en España. Es una bentonita Ca-Mg-Na, compuesta aproximadamente por un 90% de montmorillonita, con cristobalita, cuarzo, feldespato-K y plagioclasas, calcita y otros minerales traza incluyendo magnetita como accesorios. Para simular el contacto con el contenedor se han utilizado discos de 50 mm de diámetro y 4 mm de espesor, de acero al carbono TStE 355 EN 10028-3. La hidratación de la bentonita desde la roca se simula con una disolución sintetizada tipo Na-Cl-SO₄ a partir del estudio de la composición química del agua de poro de formaciones arcillosas de los conceptos de AGP de Suiza, Francia, Bélgica y España.

Diseño Experimental

Se han utilizado celdas hidrotermales construidas de teflón para minimizar la conductividad calórica. En la parte inferior se sitúa el calentador a 100 °C en contacto con el disco de acero, a continuación, se aloja una columna de bentonita compactada a 1,6 g/cm³ de 50 mm de diámetro y 21 mm de altura. Encima de la bentonita se coloca un disco poroso de acero inoxidable que permite la difusión homogénea de la disolución salina que se encuentra en un depósito presurizado (Fig. 1a). Las celdas están provistas de un sistema de refrigeración en la parte superior de las mismas para generar una diferencia temperatura entre el calentador y el frente de hidratación, generando un gradiente hidrotermal de 100 a 40 °C. Los experimentos se han ubicado en una cámara de guantes con atmósfera de N₂ para prevenir la exposición al oxígeno atmosférico. Se han analizado las columnas de bentonita tras 1 y 6 meses de interacción.

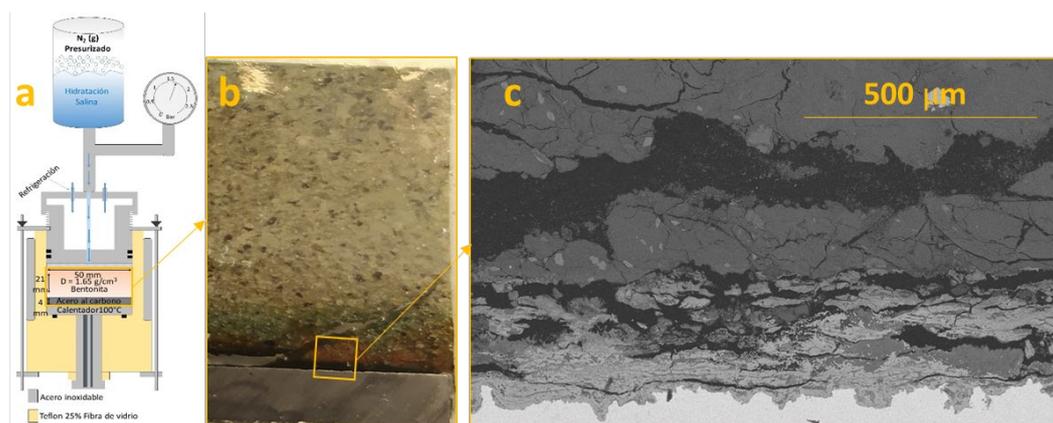


Fig 1. a) Esquema de celda experimental; b) sección para análisis MEB-EDX; c) imagen MEB de MX80 tras 6 meses de reacción.

Microscopio electrónico de barrido - energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

El estudio de morfologías se ha realizado usando un equipo Hitachi S-3000N, con detector acoplado XFlash® 6130 de Bruker para análisis semi-cuantitativo EDX. Los ensayos se han realizado sobre una lámina de muestra obtenida con una cortadora de hilo de diamante Well 4240 de Well Diamond Wire Saws y con una cortadora Secotom-6 de Struers. Una vez cortadas las secciones, se han embutido y pulido para su análisis (Fig. 1b).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes de MEB muestran la formación de una capa de productos de corrosión con espesores variables (Fig. 1c), en el contacto entre el acero al carbono y la bentonita. En el caso de la bentonita FEBEX, el espesor se sitúa entre 60 y 200 µm tras 1 mes de interacción, y entre 100 y 200 µm al cabo de 6 meses. Las celdas con bentonita MX-80 muestran espesores de entre 50 y 120 µm tras 1 mes de reacción, y de hasta 250 µm al cabo de 6 meses. Las zonas de interfase donde se han formado los productos de corrosión están compuestas por fases de óxidos e hidróxidos de Fe tipo goethita, magnetita, maghemita y hematites, las cuales indican la difusión de Fe en la columna de bentonita hasta el primer mm. Del mismo modo se observan concentraciones de los elementos Mg, Cl y S superiores en la interfase a las del resto de la columna de bentonita. Se observan zonas de colores rojos y verde a lo largo de la interfase (Fig. 1b), estos colores se asocian a óxidos de hierro (hematites o maghemita), e hidróxidos de hierro (goethita) (Hadi et al., 2019). La bentonita no parece sufrir cambios mineralógicos a partir del segundo mm desde el acero. Cerca del frente de hidratación se observa un ligero aumento de contenido en Cl, esto es debido a la precipitación de sales procedentes de la disolución salina.

CONCLUSIÓN

El acero al carbono seleccionado muestra una tasa de corrosión temprana rápida que decrece con el tiempo, permitiendo al acero mantener sus propiedades por largos periodos de tiempo. Debido a la formación de la costra de productos de corrosión en la superficie del acero, se favorece la difusión de Fe que enriquece la bentonita en los primeros mm en contacto con el acero, sin cambiar su composición mineralógica en el resto de la columna.

AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

REFERENCIAS

Hadi, J., Wersin, P., Serneels, V., Greneche, J.M. (2019): Eighteen years of steel–bentonite interaction in the FEBEX in situ test at the Grimsel Test Site in Switzerland. *Clays Clay Miner.*, **67**, 111-131. DOI: 10.1007/s42860-019-00012-5.

Mineralogía del perfil de precipitación en la balsa de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Huelva)

Salud Orden, Francisco Macías, José Miguel Nieto*

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

* corresponding author: jmnieto@uhu.es

Palabras Clave: Tratamiento pasivo del AMD, Fases de cobre. **Key Words:** AMD passive treatment, Cu phases.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una de las provincias metalogénicas de sulfuros masivos polimetálicos más importantes del mundo. La actividad minera en la región se remonta al tercer milenio BC y ha continuado casi de forma ininterrumpida hasta la actualidad. Esta intensa actividad minera ha llevado consigo la generación de un gran volumen de pasivos mineros (escombreras, pozos, galerías, cortas, etc.) que, debido a su elevado contenido en sulfuros, al quedar expuestos en superficie producen lixiviados ácidos con un alto contenido en metales y metaloides denominados drenajes ácidos de mina (AMD). En la última década se ha desarrollado un tratamiento pasivo basado en un substrato alcalino disperso (DAS) para la eliminación de acidez y la carga metálica del AMD en la FPI (Ayora et al., 2013). Un ejemplo a escala real de este sistema de tratamiento pasivo es la planta situada en Mina Esperanza (Almonaster la Real, Huelva).

MATERIALES Y MÉTODOS

La planta DAS de Mina Esperanza ha estado funcionando 28 meses de forma ininterrumpida, consiguiendo una mejora significativa de la calidad del agua y tratando un total de unos 65.000 m³ de AMD (a razón de unos 0,8 L/s) hasta que se empezó a observar una disminución de la alcalinidad del agua de salida de la planta. El estudio hidroquímico realizado durante el funcionamiento de la planta (Orden et al., 2021) muestra que en su interior han quedado retenidas importantes cantidades de metales de interés económico, tanto metales base (800 kg de Cu) como metales de interés tecnológico (38 kg de REE, 20 kg de Co, 1 kg de Sc, etc.). Con objeto de conocer la distribución espacial y las fases que albergan los metales en el interior de la planta, una vez interrumpido el flujo de entrada en uno de los tanques y desaguado dicho tanque, se excavó una calicata de 2 m de profundidad en el substrato reactivo hasta llegar a su base y se realizó un muestreo sistemático cada 10 cm del total del perfil (Fig. 1).



Fig 1. Detalle de la calicata realizada en el primer tanque, la toma de muestras, y la distribución de cobre a lo largo del perfil.

En el laboratorio las muestras se secaron en una estufa durante 48 h a 35 °C y, posteriormente, se molieron en un molino de anillas. El contenido total de metales en las muestras del perfil se determinó por digestión con agua regia. Se utilizaron reactores de teflón en los que se mezclaron 0,5 g de muestra con 5 mL de agua regia (12 mol/L de HCl + 15,8 mol/L de HNO₃ con una pureza del 37% y del 65%, respectivamente) en una proporción de 3:1. Paralelamente, se inició el estudio mineralógico del perfil mediante difracción de rayos X y microsonda electrónica

(Servicios Centrales, Universidad de Huelva) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución por emisión de campo (CIC, Universidad de Granada). Se han estudiado tanto muestras molidas como fragmentos sin moler del sustrato reactivo (viruta de madera y granos de calcita) en los que con lupa binocular se puede observar la precipitación de metales. En el presente resumen se muestran los resultados preliminares del estudio mineralógico que se está realizando de una parte del perfil, con especial atención a los niveles ricos en fases de cobre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio mineralógico realizado se ha centrado en los primeros 80 cm del perfil. Dicho perfil muestra tres zonas bien definidas desde el punto de vista mineralógico. La primera zona, desde la superficie hasta aprox. los 15 cm de profundidad, se caracteriza por la precipitación masiva de schwertmannita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). La segunda zona, desde los 15 a los 40 cm, se caracteriza por la precipitación de basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), y en la tercera zona, desde los 40 a los 80 cm de profundidad se caracteriza por la presencia de calcita del sustrato reactivo sin reaccionar y la precipitación de yeso. Los mayores contenidos en cobre coinciden con la zona de precipitación de basaluminita (Fig. 1). Parte del cobre queda retenido en esta zona por absorción en la basaluminita (Ayora et al., 2016). Sin embargo, el estudio preliminar realizado con microscopía y microsonda electrónica de fragmentos procedentes de la zona de precipitación de basaluminita muestra que una parte significativa del cobre precipita como fases de cobre en condiciones redox variables, dado que se detecta la presencia de sulfuros de Cu (calcosina), óxidos (cuprita y tenorita), y cobre nativo (Fig. 2), lo que sugiere la presencia de microdominios dentro de la muestra en los que las condiciones redox cambian bruscamente de unos puntos a otros, probablemente como consecuencia de la actividad microbiana.

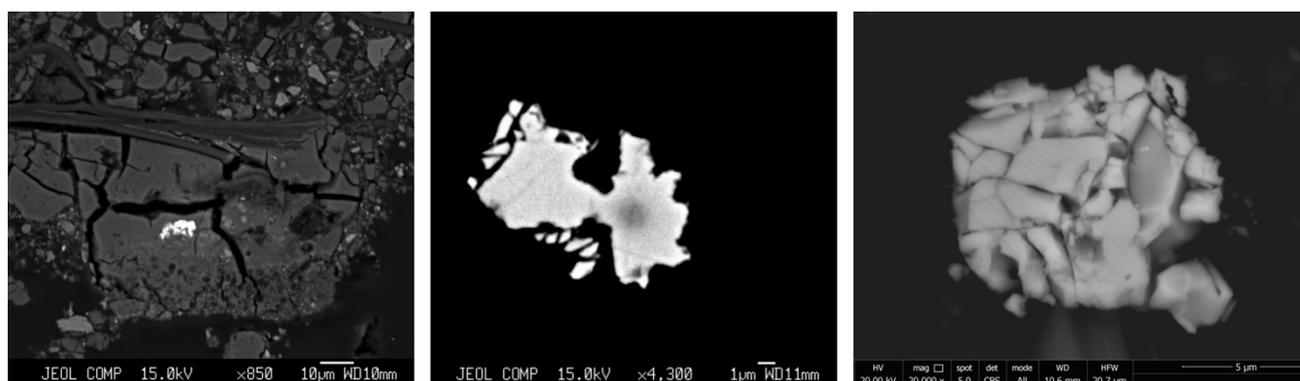


Fig 2. Precipitación de cobre nativo y cuprita en fragmentos procedentes de la zona rica en basaluminita del perfil estudiado.

CONCLUSIONES

El estudio realizado en un perfil de la balsa de tratamiento pasivo de AMD de Mina Esperanza muestra una zonación química y mineralógica congruente con la precipitación de fases de Fe y Al con el aumento del pH en profundidad. La zona de precipitación de Al ($\text{pH} > 5$) muestra además elevadas concentraciones de Cu. El estudio mineralógico realizado en esta zona sugiere la presencia de microdominios con condiciones redox muy distintas, desde zonas donde se observa la precipitación de calcosina y cobre nativo, a zonas en condiciones más oxidantes en las que se observa la precipitación de óxidos de cobre.

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. DOI: 10.1007/s11356-013-1479-2.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo, 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.
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ayora, C. (2021): Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *J. Environ. Manage.*, **280**, 111699. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111699.

Caracterización geoquímica y mineralógica de sondeos de la Bahía de Portmán (Murcia, España)

Francisco Javier Ortiz Zarco (1*), Luz García Lorenzo (1), Xabier Arroyo Rey (2)

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

(2) Unidad de Técnicas Geológicas. CAI Ciencias de la Tierra y Archeometría. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: fraortiz@ucm.es

Palabras Clave: Metales pesados, Contaminación suelo, Modelización 3D, Análisis mineralógico. **Key Words:** Potentially harmful elements, Soil contamination, 3D Modelization, Mineralogical composition.

INTRODUCCIÓN

La explotación de los recursos minerales es una actividad fundamental para el desarrollo de las sociedades, pero, a lo largo de la historia, no se ha tenido en cuenta la importancia de las alteraciones ocasionadas en el entorno a la hora de llevar a cabo estas explotaciones. En el caso de la minería metálica, fenómenos de oxidación de sulfuros y lixiviación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) dan lugar a la contaminación de suelos y aguas.

ZONA DE ESTUDIO

La Sierra Minera de Cartagena-La Unión (SE, España) ha sido históricamente un distrito minero de gran envergadura. El desarrollo tecnológico hizo que la producción se elevara durante la segunda mitad del siglo XX, provocando un aumento de escombreras y de los lavaderos, produciendo uno de los mayores desastres ecológicos de la costa mediterránea, principalmente en la bahía de Portmán (Fig. 1). En más de treinta años se han vertido al mar 60 millones de toneladas de estériles de minería lo que ha provocado la colmatación y el aterramiento de 75 hectáreas de la bahía. Los residuos están principalmente formados por restos de la mineralización (pirita, galena, esfalerita) junto con siderita, óxidos de hierro y productos de alteración, tales como alunita, jarosita, caolinita o greenalita. Los materiales vertidos presentan elevada heterogeneidad, los sedimentos han estado sometidos a la dinámica marina, especialmente los más próximos a la línea de mar, y a los efectos de las lluvias, escorrentías y otros vertidos. La granulometría define el origen del sedimento; la textura fina corresponde a estériles sin lavar y la textura gruesa a estéril lavado depositado por la acción del agua del mar, lo que ha llevado consigo una granoselección, dando como resultado un enriquecimiento en partículas gruesas.



Fig 1. Localización de los puntos de muestreo (García-Lorenzo et al., 2018).

MATERIAL Y METODOLOGÍA

Para la realización de este estudio se han seleccionado sedimentos de la Bahía de Portmán, recogidos durante la realización del Proyecto Piloto de regeneración de la misma en el año 2008. Se han analizado muestras en 12 sondeos de 10 metros de profundidad, con una muestra cada metro (Fig. 1). Además, de entre todos los sondeos se han seleccionado dos que se han analizado hasta 24 metros de profundidad con el fin de alcanzar el material encajante original y así poder realizar un modelo 3D de la extensión de la contaminación en profundidad.

Para la determinación del contenido total en EPTs se ha realizado una extracción ácida (HF y HNO₃). Los contenidos en Zn, Fe, Cd, Pb y Cu y se han determinado mediante espectrometría de absorción atómica y el contenido en As mediante espectrometría de fluorescencia atómica. Se ha realizado una caracterización de la composición mineralógica mediante DRX, tanto en muestra de polvo como agregados orientados para la determinación de la mineralogía de arcillas. Se ha realizado un análisis estadístico de los resultados para establecer la presencia de correlaciones entre las variables analizadas. Para ello, se ha realizado un análisis de correlaciones mediante el programa Statgraphics, v.19.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los materiales estudiados presentan mayoritariamente una textura arenosa, salvo cuando ha existido vertido directo a la bahía, como en el sondeo situado en la zona interna frente al lavadero Roberto, donde la textura es más fina. El contenido total en elementos potencialmente tóxicos es elevado y sigue el orden de concentración siguiente: Zn > Pb > As > Cu > Cd. Los valores medios de cada elemento se resumen en la Tabla 1:

Fe (%)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)
31,1	8134	1219	276	50	12

Tabla 1. Valores medios de EPTs en los sondeos analizados.

Los resultados de la caracterización mineralógica muestran la presencia de cuarzo en la mayoría de muestras, con contenidos no muy elevados. Este mineral aparece positivamente correlacionado con el contenido en filosilicatos (minerales de la arcilla). Por otro lado, aparece negativamente correlacionado tanto con la calcita como con la dolomita ($P < 0,05$). El resto de minerales presentes en las muestras se corresponden con diferentes fases de hierro, tanto sulfuros (pirita), óxidos (hematites y magnetita), oxihidróxidos (goethita) y sulfatos con diferente estado de hidratación como la jarosita o el yeso. Además, se ha cuantificado la presencia de siderita. Es de destacar la correlación negativa ($P < 0,05$) existente entre los carbonatos (calcita y dolomita) y las fases de hierro. Esta correlación pone de manifiesto que las muestras en las que aparece la roca encajante, de naturaleza carbonatada, son las que menor contenido en fases procedentes de la alteración minera presentan. Este hecho, permite delimitar en profundidad la extensión de los residuos mineros.

El yeso aparece en la mayor parte de muestras independientemente de la profundidad de las mismas. Por el contrario, la presencia de jarosita es relevante en las muestras superficiales de los sondeos de la parte interna de la bahía, así como en los de primera línea localizados cerca del punto de vertido. En el caso de los sondeos más alejados de la línea de costa, la presencia de esta fase se ha detectado tanto en superficie como en profundidad.

Los métodos de difracción convencionales indican una mineralogía de arcillas heterogénea. Las muestras con residuos mineros contienen greenalita, clorita y mica-illita como minerales principales, apareciendo también menores cantidades de minnesotaita, caolinita y esmectita. En cambio, en las muestras de las zonas más profundas correspondientes a materiales encajantes, los filosilicatos encontrados son mica-illita, caolinita y clorita en orden de abundancia.

REFERENCIAS

García Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., Molina Ruiz, J., Martínez, S., Arroyo, X., Martínez Martínez, L.B., Bech, J. (2018): Potential bioavailability assessment and distribution of heavy metal(oids) in cores from Portman Bay (SE, Spain). *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **19**, 193-200.

Chemical, mineralogical, and environmental characterisation of stibnite and its alteration products (San Antonio Mine, Badajoz)

Joana Gabriela Paim Figueira (1), Ascensión Murciego (1*), Esther Álvarez-Ayuso (2), Jesús Medina (3), Aurelio Sanz Arranz (3), Fernando Rull (3)

(1) Department of Geology. University of Salamanca, Plaza de los Caídos, s/n, 37008 Salamanca (Spain)

(2) Department of Environmental Geochemistry. IRNASA (CSIC), C/Cordel de Merinas, 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

(3) Unidad Asociada UVa-CSIC-Centro de Astrobiología, C/ Francisco Valles 8, Boecillo (Spain)

* corresponding author: murciego@usal.es

Palabras Clave: Estibina, Cervantita, Grupo roméita, Lixiviación. **Key Words:** Stibnite, Cervantite, Roméite group, Leaching.

INTRODUCTION

The oxidation of sulphides present in wastes of abandoned mining areas is a process that can generate contamination by the release of metals/metalloids (e.g., antimony) and acid mine drainage. In the San Antonio mine (Badajoz), where the most important antimony deposit in Europe was exploited, there are dumps containing stibnite (Sb_2S_3). The aim of this work is the chemical-mineralogical characterisation of this mineral and its oxidation products and the evaluation of the potential environmental risk of these mine dumps.

MATERIALS AND METHODS

The studied samples consist of fragments of bedrock and quartz veins with partially altered stibnite (Fig. 1a). The alteration products appear as earthy crusts, yellow, orange, or brownish in colour, forming a protective layer over stibnite. Their mineralogical and chemical characterisation was carried out by X-ray diffraction (XRD), polarized light microscopy in transmitted and reflected light, electron microprobe, and micro-Raman spectroscopy. The environmental characterisation was conducted out on 3 types of samples: a) stibnite, b) stibnite and its alteration products, and c) stibnite alteration products. The following processes and determinations were carried out: leaching test, bioavailability test, chemical fractionation, pH and net neutralisation potential.

RESULTS AND DISCUSSION

The minerals identified by XRD are quartz, muscovite, stibnite, cervantite ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$) and roméite-group minerals ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ formula: Sb^{5+} predominates in the B-site; Ca^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Na^{2+} , Sb^{3+} , and others in the A-Site and OH^- , O^{2-} , F^- in the Y-Site, determining different minerals in the group). Gumiel & Arribas (1987) cited stibiconite ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}_2\text{O}_6(\text{OH})$), cervantite, and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) as the main supergene minerals in this mine. The microscopic study in reflected light showed that stibnite is the major sulphide. It occurs in both unaltered and fully altered crystals, and in relics with corroded edges within the alteration products constituted by three phases exhibiting different shades of grey (Fig. 1b). In transmitted light microscopy the mineral closest to stibnite is colourless and yellowish with high interference colours. It is a scarce mineral in the studied samples, and it could correspond to native sulphur, generated by the incongruent dissolution of stibnite (Biver & Shotyk, 2012). Native sulfur is bordered by a mineral with yellowish and brownish tones and anisotropic, identified as cervantite, closely linked and replaced by a colourless and brownish mineral with a cloudy appearance and isotropic, belonging to the roméite-group (Fig. 1c). Thus, the alteration sequence is stibnite-sulphur-cervantite-roméite group minerals. The chemical analysis (expressed in wt. %) revealed that stibnite is quite pure (Sb: 71.07-71.57, S: 27.86-28.49); only the SnO_2 content (0.12-0.21) is noteworthy. Cervantite analyses show Sb_2O_5 contents between 96.13 and 98.69 and the presence of SO_3 (0.08-3.54), SnO_2 (0.15-0.27), FeO (<l.d.-0.51), As_2O_5 (<l.d.-0.12), WO_3 (<0.08), and MnO , NiO , and CoO (<0.04). Roméite shows Sb_2O_5 and CaO contents in the ranges of 75.28-81.23 and 3.47-7.25, respectively, and low contents of other elements such as FeO (0.03-1.03), SnO_2 (0.09-0.23), Na_2O (0.09-0.33), SO_3 (0.01-2.17), As_2O_5 (<d.l.-0.07), CoO (<d.l.-0.03), TiO_2 (<d.l.-0.14), and MnO (<d.l.-0.04). The low total contents of roméite

analyses may be due to the porous nature of the samples and the presence of vacancies and/or water molecules. The abundance of vacancies at the A site is not ruled out because of the low Ca contents in the roméite of this work, compared to other roméites (Lopes et al., 2021). This would indicate a low availability of Ca in the medium. Additionally, the Sb_2O_5 contents are higher than those of other roméites; this could be due to the existence of Sb^{3+} at the A position. The microRaman spectra of stibnite and cervantite show similar bands to those observed by Makreski et al. (2013) and the spectra of roméite exhibit a characteristic band at around 520 cm^{-1} but no band corresponding to H_2O is observed. Native sulfur, not analysed, was identified by its microRaman spectrum.

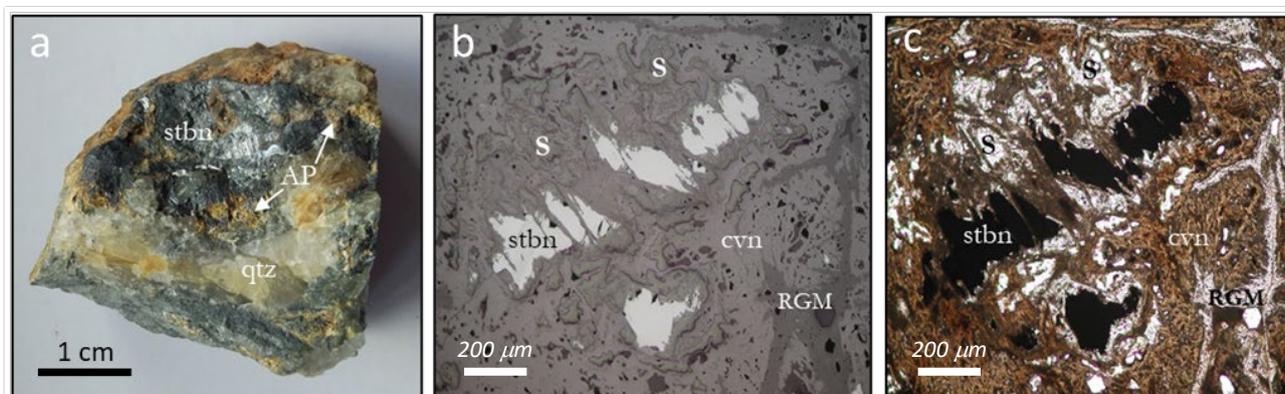


Fig 1. Hand sample (a) and reflected (b) and transmitted light (c) microscopy images. *Stbn*: stibnite, *qtz*: quartz, *AP*: alteration products, *cvn*: cervantite, *S*: native sulfur, *RGM*: roméite-group minerals.

The leachable Sb contents (mg/kg) in the three types of samples (stibnite: 1113, altered stibnite: 676, and stibnite alteration products: 1604) exceed very widely the limit value (5 mg/kg) for the acceptance of wastes at hazardous waste landfills. Likewise, the bioavailable Sb contents (mg/kg) are very high in the different samples studied (stibnite: 1069, altered stibnite: 437, and alteration products: 605). Conversely, the bioavailable As is very low ($< 1.5\text{ mg/kg}$) in all these samples, whereas Mo has a relatively high bioavailable content in the altered stibnite sample (17.1 mg/kg). The Sb distribution in the stibnite and altered stibnite samples shows the following sequence: residual \gg oxidisable $>$ reducible $>$ acid soluble, while for the alteration products the sequence is: residual \gg oxidisable $>$ acid soluble $>$ reducible. In all cases, Sb is distributed mostly in the residual fraction (97.2-98.6 %). The distribution of Sb in the oxidisable fraction shows relatively low values (1-2 %), while in the acid soluble and reducible fractions is $< 1\%$. The acid soluble fraction of stibnite and altered stibnite shows the lowest Sb values (around 0.1 %) and that of the alteration products the highest (0.90 %). Therefore, the Sb mobilisation that would occur under changes in environmental conditions such as acidification or establishment of reducing conditions is relatively restricted with respect to the total Sb contents. However, it would entail a significant environmental risk since in absolute terms it involves the release of high levels of Sb. The aqueous extracts of the altered stibnite samples and the alteration products have an acid pH, whereas that of the stibnite sample is very close to neutral values. Only the altered stibnite sample is clearly acid generating, showing a net neutralisation potential of $-160\text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ which is much lower than the value below which materials are considered acid generating ($-30\text{ kg CaCO}_3/\text{t}$).

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project TERMET (Grant number: RTI2018-095433-B-I00) funded by Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), UE.

REFERENCES

- Biver, M. & Shotyk, W. (2012): Stibnite (Sb_2S_3) oxidative dissolution kinetics from pH 1 to 11. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **79**, 127-139.
- Gumiel, P. & Arribas, A. (1987): Antimony deposits in the Iberian Peninsula. *Econ. Geol.*, **82**, 1453-1463.
- Makreski, P., Petrusevski, G., Ugarkovic, S., Jovanovski, G. (2013): Laser-induced transformation of stibnite (Sb_2S_3) and other structurally related salts. *Vib. Spectrosc.*, **68**, 177-182.
- Lopes, G.A.C., Atencio, D., Ellena, J., Andrade, M.B. (2021): Roméite-Group Minerals Review: New Crystal Chemical and Raman Data of Fluorcalciroméite and Hydroxycalciroméite. *Minerals*, **11**, 1409.

Minerales de la arcilla en suelos de la Península Hurd (Isla Livingston, Islas Shetland del Sur, Antártida)

Marta Pelayo (1*), Thomas Schmid (1), Francisco Javier Díaz-Puente (1), Raúl Saldaña (1), Jerónimo López-Martínez (2)

(1) CIEMAT. Avenida Complutense, 40, 28040 Madrid (España)

(2) Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar km 15, 28049 Madrid (España)

* corresponding author: m.pelayo@ciemat.es

Palabras Clave: Isla Livingston, Antártida, Suelos, Minerales de la arcilla. **Key Words:** Livingston Island, Antarctica, Soils, Clay minerals.

INTRODUCCIÓN

La Península Hurd está situada en la Isla Livingston, perteneciente al archipiélago de las Shetland del Sur (Fig. 1). Las condiciones ambientales de la región, con un clima marítimo, permiten un mayor grado de evolución de los suelos que en las áreas continentales antárticas, lo que previsiblemente habrá de reflejarse en la mineralogía de las arcillas. El material parental de los suelos corresponde mayoritariamente a rocas sedimentarias, principalmente areniscas y lutitas, de edad mesozoica, pertenecientes a la Formación Miers Bluff, de origen turbidítico. Además, el suelo presenta contenidos en ceniza volcánica (tefra) procedente de la actividad de la cercana isla Decepción. Esta ceniza es fácilmente alterable a otros minerales que se incorporan al suelo y, además, añade soluciones ácidas (ácido oxálico). Esto, junto con la actividad de la fauna, son los principales responsables de los procesos de alteración química en la formación de los suelos (Haus et al., 2015). En este trabajo se presenta la caracterización mineralógica de los minerales de la arcilla en distintos perfiles edáficos en la Península Hurd, con el objetivo de contribuir a la caracterización de los suelos, así como ayudar a comprender los procesos que los originan.

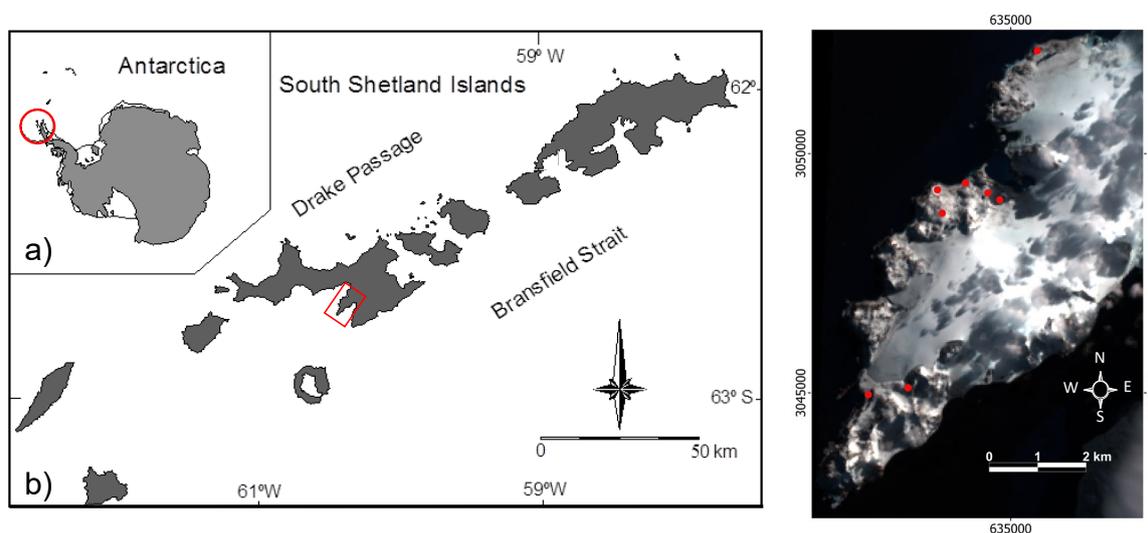


Fig 1. a) Situación de las Islas Shetland del Sur en la Antártida; b) localización de la Península Hurd y c) distribución de los perfiles estudiados.

MATERIALES Y MÉTODOS

En total se han estudiado 27 muestras procedentes de ocho perfiles edáficos que se muestrearon a comienzos de 2017 y de 2018. Los perfiles se sitúan en la zona sur y oeste de la península (Fig. 1c) a altitudes entre 6 y 179 m. Los suelos se han desarrollado sobre distintas coberturas geomorfológicas: en un margen glaciar, formas poligonales, playas holocenas elevadas y sedimentos glaciares. Tienen una potencia comprendida entre 19 y 40 cm y, excepto en dos casos, presentan una densa cubierta vegetal. La caracterización fisicoquímica se ha llevado a cabo mediante la

medición de pH (suelo: agua-1:2.5), conductividad eléctrica (EC, suelo: agua-1:5), materia orgánica (SOM = porcentaje de carbono orgánico en el suelo x 1.724). La textura del suelo se ha obtenido aplicando el método de Boyoucos y la mineralogía mediante difracción de rayos X y el análisis morfológico y textural mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras presentan un pH de ácido a básico (4,6 a 8,8) La conductividad eléctrica (EC) es muy baja indicando que son suelos no salinos. La materia orgánica, en general, es baja y oscila desde 0,07 % a 1,83 %. La clase textural predominante es areno limosa o limo arenosa.

Desde el punto de vista mineralógico, las muestras están constituidas por cuarzo, feldespatos, filosilicatos y proporciones menores de piroxenos. No se observa una predominancia general entre el cuarzo y la plagioclasa, pero la suma de los dos es superior siempre a los filosilicatos. De los ocho perfiles edáficos, la mitad presentan contenidos medios en filosilicatos (entre 30 y 50 %) y el resto tienen contenidos muy bajos (entre 5 y 20 %). La fracción menor de 2 micras está constituida por clorita, illita y ocasionalmente esmectita, en los horizontes superficiales de algunos suelos y con una “cristalinidad” muy baja. La clorita e illita están presentes en todas las muestras y en contenidos muy variables, no observándose, en general, un predominio de una sobre la otra.

Observaciones por MEB muestran la clorita en placas de 1 a 2 μm , con bordes redondeados (Fig. 2a), que se disponen rellenando huecos entre los fragmentos de feldespatos. Además, se observa la presencia de plagioclasa (Fig. 2) en un probable proceso de alteración a un mineral de la arcilla. El análisis puntual mediante EDS indica que a medida que la alteración progresa, aumenta el contenido en Mg y Fe y disminuye el del Na. La illita se muestra como agregados masivos en forma de escamas y bordes en punta. Así mismo, se han observado fragmentos de ceniza volcánica frecuentemente con textura vesicular y con signos de alteración (Fig. 2b).

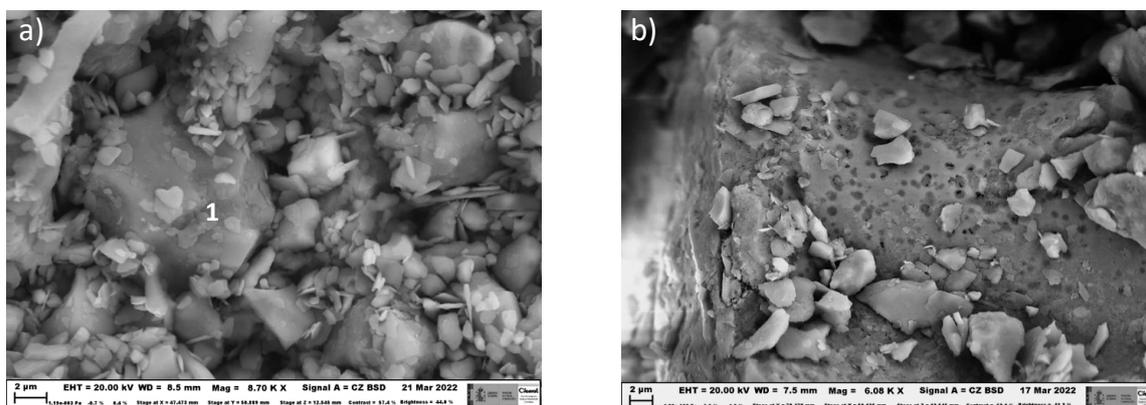


Fig 2. Imágenes MEB en la que se observa: a) la distribución y morfología de partículas de clorita y una plagioclasa alterada (1); b) aspecto de la ceniza volcánica con textura vesicular.

CONCLUSIONES

Los suelos de la Península Hurd estudiados se caracterizan por ser poco desarrollados, con una mineralogía en la que predominan el cuarzo y los feldespatos sobre los filosilicatos. Los minerales arcillosos predominantes son clorita e illita, además la esmectita está presente en algunos suelos y en contenidos minoritarios. En vista de los resultados obtenidos, se puede decir que hay cierta heterogeneidad mineralógica en los suelos, que podría estar relacionada con las condiciones geoquímicas, más que con el sustrato y el contexto geomorfológico.

REFERENCIAS

Haus, N.W., Wilhelm, K.R., Bockheim, J.G., Fournelle, J., Miller, M. (2016): A case for chemical weathering in soils of Hurd Peninsula, Livingston Island, South Shetland Islands, Antarctica. *Geoderma*, **263**, 185-194. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.09.019.

Coeficientes de reparto de Elementos del Grupo del Platino entre fundidos sulfurados y arseniurados

Rubén Piña (1*), Fernando Gervilla (2), Hassan Helmy (3), Raúl Fonseca (4), Chris Ballhaus (5)

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

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

(3) Department of Geology. Minia University, 61519 Minia (Egypt)

(4) Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum. 44801 Bochum (Germany)

(5) Steinmann Institut, Universität Bonn. Poppelsdorfer Schloss, 53115, Bonn (Germany)

* corresponding author: rpinagar@ucm.es

Palabras Clave: Elementos del Grupo del Platino, Inmiscibilidad líquida, LA-ICP-MS, Coeficientes de reparto. **Key Words:** Platinum Group Elements, Liquid immiscibility, LA-ICP-MS, Partition coefficients.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de los 90, varios estudios experimentales han demostrado la existencia de inmiscibilidad líquida entre fundidos ricos en S (fundidos sulfurados) y ricos en As (fundidos arseniurados) a temperaturas magmáticas (850-1200°C) (Makovicky et al., 1990; Fleet et al., 1993; Sinyakova & Kosyakov, 2012; Helmy et al., 2013). Además, estos trabajos han demostrado que los fundidos arseniurados concentran de manera preferente los Elementos del Grupo del Platino (EGP, Os, Ir, Ru, Rh, Pt y Pd) respecto a los fundidos sulfurados. Este mecanismo de inmiscibilidad líquida y la compatibilidad de los EGP en los fundidos arseniurados explica la formación de (sulfo)-arseniuros enriquecidos en EGP en relación con sulfuros pobres en EGP en varios depósitos de sulfuros magmáticos de Ni-Cu-(EGP) (Gervilla et al., 1996; Hanley, 2007; Godel et al., 2012; Piña et al., 2013; Moroni et al., 2017). Aunque estos trabajos ponen de manifiesto el profundo efecto que los fundidos ricos en As tienen en la distribución de los EGP, existen muy pocos estudios que hayan tratado de determinar de una manera cuantitativa los coeficientes de distribución de los EGP entre ambos fundidos (D_{EGP}). A partir de la distribución de EGP en mineralizaciones de sulfuros con arseniuros asociados, Hanley (2007) y Godel et al. (2012) infirieron D_{EGP} del orden de 10-100 y 25-400, respectivamente. De manera similar, Piña et al. (2013) estimaron valores entre 50 y 920 en la mineralización de Ni-Cu de Amasined en Beni Bousera (Marruecos). Por su parte, Wood (2003) estimó un D_{Pd} mínimo experimental de 34.

El objetivo de este estudio es determinar de manera cuantitativa los D_{EGP} entre los fundidos sulfurados y arseniurados. Para ello se ha llevado a cabo un estudio experimental en donde se han equilibrado ambos fundidos en un rango de temperaturas entre 1200 °C y 1000 °C a partir de un producto inicial de sulfuros de Ni-Cu-Co saturado en As y con cantidades traza de EGP. Además, para estudiar cómo se comportan los EGP durante el enfriamiento del líquido arseniurado, se realizó un experimento en donde el fundido arseniurado se enfrió lentamente hasta alcanzar los 840 °C. Los productos obtenidos en cada uno de los experimentos se analizaron mediante LA-ICP-MS con el objetivo de determinar el contenido en EGP y otros elementos traza.

RESULTADOS E IMPLICACIONES GEOLÓGICAS

En los experimentos realizados a 1200 °C y 1100 °C aparecen glóbulos de fundido arseniurado incluidos dentro de una matriz de fundido sulfurado (Fig. 1a-b). En el experimento a 1000 °C, la fase de As coexiste en equilibrio con MSS (monosulfide solid solution) y un líquido sulfurado (Fig. 1c), mientras que en el experimento enfriado hasta 840 °C, se observan 4 fases diferentes (Fig. 1d-e): MSS, ISS (intermediate solid solution), ambas fases procedentes del fundido sulfurado inicial, y una fase arseniurada con Co (3,38 % en peso de Co, 35,06 % en peso Ni) junto con otra rica en Ni y pobre en Co (1,05 % en peso de Co, 44,05 % en peso Ni).

Los análisis de LA-ICP-MS muestran que todos los EGP se concentran en mayores proporciones en los glóbulos de fundido arseniurado (Os ~ 350-540 ppm; Ir ~ 365-618 ppm; Ru ~ 352-582 ppm; Pt ~ 354-695 ppm; Pd ~ 441-673 ppm) que en los sulfuros (Os ~ 5-6 ppm; Ir < 2.1 ppm; Ru ~ 2,1-13 ppm; Pt < 3,6 ppm; Pd < 27 ppm). Con respecto a los productos obtenidos en el experimento realizado a 840 °C, se observa que existe un fraccionamiento

de los EGP con Os, Ir, y Ru concentrados preferentemente en la fase arseniurada rica en Co, mientras que el Pt y el Pd se concentran en la fase relativamente pobre en Co y rica en Ni.

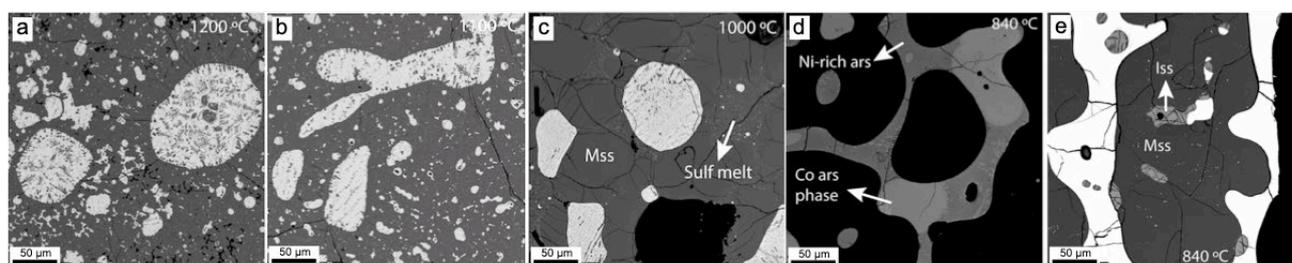


Fig 1. Imágenes tomadas con electrones retrodispersados mostrando las relaciones entre las fases obtenidas en los experimentos realizados a 1200 °C (a), 1100 °C (b), 1000 °C (c) y 840 °C (d-e). En las fotos de los productos obtenidos a 1200 °C, 1100 °C y 1000 °C, la fase más brillante corresponde a fundido arseniurado, mientras que la matriz más oscura es fundido sulfurado a 1200 °C y 1100 °C, y MSS y fundido sulfurado (Sulf melt) a 1000 °C. En (d) se muestran las dos fases ricas en As intersticiales a los sulfuros (en negro) y en (e) los dos productos del fundido sulfurado, MSS e ISS.

Todos los EGP son altamente compatibles con el fundido arseniurado, con coeficientes de reparto que oscilan entre 20 y 2750, con Ir y Pt mostrando la mayor afinidad por el As (D_{Ir} 171-508, D_{Pt} 135-2750) y Os y Pd la menor (D_{Os} 57-97, D_{Pd} 25-475). Estos resultados subrayan que la formación de fundidos ricos en As, probablemente a partir de la contaminación del magma con litologías ricas en As (Hanley, 2007; Godel et al., 2012; Piña et al., 2013; Moroni et al., 2017), es un proceso clave en la metalogénesis de los EGP en sistemas magmáticos al actuar tales fundidos como eficientes colectores de estos metales. Distintos factores como el momento de segregación del fundido arseniurado (antes o después de la MSS), la saturación previa de fases minerales ricas en EGP o el propio fraccionamiento del fundido arseniurado influirán de manera notable en la distribución final de los EGP. Por último, desde un punto de vista prospectivo, las zonas mineralizadas más ricas en As de los depósitos de sulfuros de Ni-Cu-EGP representan las áreas más favorables para la exploración de EGP.

REFERENCIAS

- Fleet, M.E., Chryssoulis, S., Stone, S., Weisener, C.G. (1993): Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system. Experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contr. Min. Petr.* **115**, 36-44.
- Gervilla, F., Leblanc, M., Torres-Ruiz, J., Fenoll Hach-Alí, P. (1996): Immiscibility between arsenide and sulfide melts: A mechanism for the concentration of noble metals. *Can. Min.*, **34**, 485-502.
- Godel, B., González-Álvarez, I., Barnes, S.J., Barnes, S.-J., Parker, P., Day, J. (2012): Sulfides and sulfarsenides from the Rosie Nickel Prospect, Duketon Greenstone Belt, Western Australia. *Econ. Geol.*, **107**, 275-294.
- Hanley, J.J. (2007): The role of arsenic-rich melts and mineral phases in the development of high-grade Pt-Pd mineralization within komatiite-associated magmatic Ni-Cu sulfide horizons at Dundonald Beach South, Abitibi subprovince, Ontario, Canada. *Econ. Geol.*, **102**, 305-317.
- Helmy, H.M., Ballhaus, C., Fonseca, R.O.C., Nagel, T.J. (2013): Fractionation of platinum, palladium, nickel, and copper in sulfide-arsenide systems at magmatic temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **166**, 1725-1737.
- Makovicky, E., Karup-Moller, S., Makovicky, M., Rose-Hansen, J. (1990): Experimental studies on the phase systems Fe-Ni-Pd-S and Fe-Pt-Pd-As-S applied to PGE deposits. *Min. Petr.*, **42**, 307-319.
- Moroni, M., Caruso, S., Barnes, S.J., Fiorentini, M. (2017): Primary stratigraphic controls on ore mineral assemblages in the Wannaway komatiite-hosted nickel-sulfide deposit, Kambalda camp, Western Australia. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 634-666.
- Piña, R., Gervilla, F., Barnes, S.-J., Ortega, L., Lunar, R. (2013): Partition coefficients of platinum-group and chalcophile elements between arsenide and sulfide phases as determined in the Amasined sulfide-graphite mineralization (Beni Bousera, North Morocco). *Econ. Geol.*, **108**, 935-951.
- Sinyakova, E.F. & Kosyakov, V.I. (2012): The behavior of noble-metal admixtures during fractional crystallization of As- and Co-containing Cu-Fe-Ni sulfide melts. *Russ. Geol. Geophys.*, **53**, 1055-1076.
- Wood, M. (2003): Arsenic in igneous systems: An experimental investigation. Unpublished B.A. Sc. thesis, Toronto, Canada, University of Toronto, 32 p.

Inmovilización de selenio influenciada por la microbiota presente en bentonitas tratadas con Se(IV): simulando el escenario de un Almacenamiento Geológico Profundo

Cristina Povedano-Priego (1*), Fadwa Jroundi (1), Ramiro Vilchez-Vargas (2), Isabel Guerra Tschuschke (3), Pier L. Solari (4), Mohamed L. Merroun (1)

(1) Departamento de Microbiología. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

(2) Department of Gastroenterology, Hepatology and Infectious Diseases. University of Magdeburg, 39106, Magdeburg (Alemania)

(3) Centro de Instrumentación Científica. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

(4) MARS Beamline, Synchrotron SOLEIL. L'Orme des Merisiers, 91192, Saint-Aubin, Gif-sur-Yvette Cedex (Francia)

* corresponding author: ppriego@ugr.es

Palabras Clave: Bentonita, Diversidad microbiana, Selenio, Reducción. **Key Words:** Bentonite, Microbial diversity, Selenium, Reduction.

RESUMEN

La gestión y almacenamiento de residuos radioactivos de alta actividad (RAA) es un problema creciente en países que cuentan con producción de energía nuclear. El radioisótopo ^{79}Se es uno de los elementos críticos presentes en éstos RAA. Por ello, el sistema de gestión más aceptado es el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP): un sistema multibarrera en el que los residuos nucleares almacenados en contenedores metálicos quedan rodeados de bentonitas compactadas (barrera artificial), y emplazados en una formación geológica estable como barrera natural (Lopez-Fernandez, 2015; Bengtsson & Pedersen, 2017). La bentonita extraída del Cortijo de Archidona (Almería) es una de las más caracterizadas desde el punto de vista mineralógico y geoquímico, por lo que ha sido seleccionada para un futuro AGP por su gran capacidad de intercambio catiónico y de hinchamiento (Povedano-Priego, 2019). En cuanto a su caracterización microbiológica, el análisis de la microbiota autóctona presente en esta bentonita sería de gran importancia ya que pueden estar presentes microorganismos con capacidad de reducir los oxianiones de selenio a nanopartículas de Se(0) de menor solubilidad y toxicidad.

Para el estudio de la microbiología de la bentonita frente a la exposición a selenio soluble, microcosmos de bentonitas saturados de agua se trataron con selenito [Se(IV)], acetato, y glicerol-2-fosfato; además, se inoculó un consorcio bacteriano (*Bacillus*, *Stenotrophomonas*, *Pseudomonas*, *Amycolatopsis*, y *Shewanella*) para acelerar los procesos microbianos e investigar su efecto frente al selenito. Los microcosmos se incubaron en condiciones anóxicas y a temperatura ambiente.

Tras seis meses de incubación, los análisis de secuenciación masiva del gen ARNr 16S revelaron la presencia de bacterias (principalmente Firmicutes y Proteobacteria) y arqueas (*Methanosarcina*). Esta última disminuyó su abundancia en presencia de Se(IV), indicando un efecto tóxico sobre su crecimiento. Sin embargo, bacterias como *Pseudomonas*, *Stenotrophomonas*, y *Desulfosporosinus* fueron enriquecidas en los tratamientos con Se(IV) lo que podría indicar su gran potencial en la reducción a Se(0). Macroscópicamente, se pudo observar precipitados de color naranja y negro en los microcosmos tratados con Se(IV). Estos precipitados fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (VP-FESEM) y Energía Dispersiva de rayos X (EDX), observándose la presencia de nanoestructuras cristalinas de Se(0) de diferentes morfologías (nanoesferas, nanopartículas hexagonales y agregados policristalinos) compuestos principalmente de Se y S. Se identificaron nanopartículas de Se (SeNPs) en el citoplasma de células bacterianas que se podrían formar mediante diferentes mecanismos celulares (por ejemplo, mediante enzimas citoplasmáticas); posteriormente, estas SeNPs serían liberadas al medio extracelular. El análisis de Espectroscopía por Absorción de Rayos-X (XAS) indicó que el selenio encontrado es elemental, compuesto por una mezcla de alotropías (amorfo, monoclinico y trigonal). Además, se determinó mediante Espectroscopía Raman que la fase cristalina del Se(0) de estas formaciones era monoclinica para las nanoesferas y trigonal para los agregados hexagonales.

Estos resultados ponen de manifiesto el potencial impacto directo o indirecto de las comunidades bacterianas de la bentonita sobre la inmovilización del Se(IV), mediante un proceso de reducción a Se(0), y su posterior biotransformación de nanoesferas de Se amorfo/monoclínico a Se trigonal, pasando de una forma inestable a una más estable y biológicamente menos tóxica.

REFERENCIAS

- Bengtsson, A. & Pedersen, K. (2017): Microbial sulphide-producing activity in water saturated Wyoming MX-80, Asha and Calcigel bentonites at wet densities from 1500 to 2000 kg·m⁻³. *Appl. Clay. Sci.*, **137**, 203–212. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.024.
- Lopez-Fernandez, M., Cherkouk, A., Vilchez-Vargas, R., Jauregui, R., Pieper, D., Boon, N., Sanchez-Castro, I., Merroun, M.L. (2015): Bacterial diversity in bentonites, engineered barrier for deep geological disposal of radioactive wastes. *Microb. Ecol.*, **70**, 922–935. DOI: 10.1007/s00248-015-0630-7.
- Povedano-Priego, C., Jroundi, F., Lopez-Fernandez, M., Sánchez-Castro, I., Martín-Sánchez, I., Huertas, F.J., Merroun, M.L. (2019): Shifts in bentonite bacterial community and mineralogy in response to uranium and glycerol-2-phosphate exposure. *Sci. Total Environ.*, **692**, 219–232. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.228.

El proyecto GLOSARIO-SEA. Traducción y adaptación del glosario de la Clay Minerals Society (CMS)

Manuel Pozo Rodríguez (1*), Rafael Delgado Calvo-Flores (2), María José Bentabol Manzanares (3), Cristina Villanova de Benavent (4), Adolfo Miras Ruiz (5), Ana María Fernández Díaz (6), Juan Morales Sánchez-Migallón (7)

- (1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28040, Madrid (España)
(2) Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, 18100, Granada (España)
(3) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)
(4) School of Environment and Technology. University of Brighton, Brighton (Reino Unido)
(5) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)
(6) CIEMAT. Departamento de Energía, 28040, Madrid (España)
(7) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)
* corresponding author: manuel.pozo@uam.es

Palabras Clave: Arcilla, Mineral de la arcilla, Glosario. **Key Words:** Clay, Clay mineral, Glossary.

EL PROYECTO GLOSARIO-SEA

El proyecto de realización de un glosario relacionado con el mundo de las arcillas se planteó como objetivo de la Sociedad Española de Arcillas (SEA) durante su reunión anual en Madrid en 2016. Desde hacía tiempo, la Junta Directiva de la SEA tenía entre sus proyectos la preparación de un glosario de términos relacionados con las arcillas y minerales de la arcilla y, para ello, se decidió realizar la traducción del ya existente, elaborado por la “Clay Minerals Society” (CMS).

Para el proyecto se propuso como coordinador al profesor Manuel Pozo, miembro de la SEA que había participado activamente en el “Nomenclature Committee” de la CMS durante el periodo 2014-2017. Dada la magnitud del glosario, fue necesaria la creación de un grupo de trabajo constituido, en 2019, por miembros de la SEA, con el fin de llevar a cabo la tarea de traducción y adaptación al español del documento original en inglés.

La terminología empleada en el mundo de las arcillas y minerales de la arcilla es compleja y muy variada. Su diversidad temática requirió de la participación de investigadores de diversas especialidades, lo que fue fundamental para facilitar y optimizar la labor de traducción de los términos del glosario. Por ello, se solicitó la participación de miembros de la SEA con orientación o especialización en alguna de las siguientes temáticas:

- G-1.- Cristalografía y mineralogía
- G-2.- Propiedades fisicoquímicas
- G-3.- Aplicaciones industriales
- G-4.- Geología y yacimientos de arcillas
- G-5.- Geoquímica
- G-6.- Edafología
- G-7.- Ciencia de materiales y nanocompuestos
- G-8.- Arcillas en arqueología y monumentos
- G-9.- Arcillas y salud
- G-10.- Técnicas analíticas

El equipo de trabajo, constituido por profesores y/o investigadores de diversas especialidades y universidades o centros de investigación, fueron los siguientes: Rafael Delgado Calvo-Flores, María José Bentabol Manzanares, Cristina Villanova de Benavent, Adolfo Miras Ruiz, Ana María Fernández Díaz y Juan Morales Sánchez-Migallón.

La traducción y adaptación se ha realizado de la versión en inglés del glosario de la Clay Minerals Society (2018) dentro del denominado “The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project”, cuyos objetivos y restricciones son las siguientes:

- (1) La inclusión de términos sobre la arcilla, basado en la ciencia de la arcilla. Los términos pueden tener otros significados en otras disciplinas, pero el comité no quiso incluir la forma en que otras disciplinas pueden utilizar los términos. Las definiciones se refieren a términos que se utilizan en la ciencia de la arcilla no apartándose de las definiciones de la ciencia básica, como se haría en química y física.
- (2) Evitar las definiciones provisionales o tentativas, incluyéndose solo los términos que están bien definidos. No se incluyen definiciones en disputa que no pudieran conciliarse en el comité. Se proporcionan múltiples definiciones, si están justificadas, y se discute cómo los términos pueden haber cambiado de significado a lo largo del tiempo.
- (3) No son objetos de debate las definiciones establecidas por los Comités de Nomenclatura de la Asociación Internacional de Mineralogía (IMA), la CMS y la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA), o cualquier otro organismo internacional. El comité decidió que puede justificarse una explicación adicional para mostrar la utilidad de un término en la ciencia de las arcillas, pero la definición se da sin cambios respecto a la proporcionada por el organismo internacional.
- (4) En general, los nombres de programas informáticos y otros nombres similares no forman parte del glosario, tanto porque tales nombres tienden a ser efímeros como porque la CMS no defiende el uso de un programa específico.

Desde 2006 hasta 2018 han trabajado 10 comités de nomenclatura de la CMS, dirigidas por Stephen Guggenheim.

Tras seis envíos para la traducción de términos y tres revisiones del manuscrito se ha conseguido finalizar la versión en español del glosario, que se ha enriquecido con la adición de una selección de imágenes de campo y de microscopía óptica y electrónica. El resultado actual es un documento con 491 entradas referidas a términos relacionados con las arcillas y minerales de la arcilla (Fig. 1). Periódicamente el glosario tendrá que ser ampliado y revisado ya que se trata de un documento dinámico en continuo crecimiento.

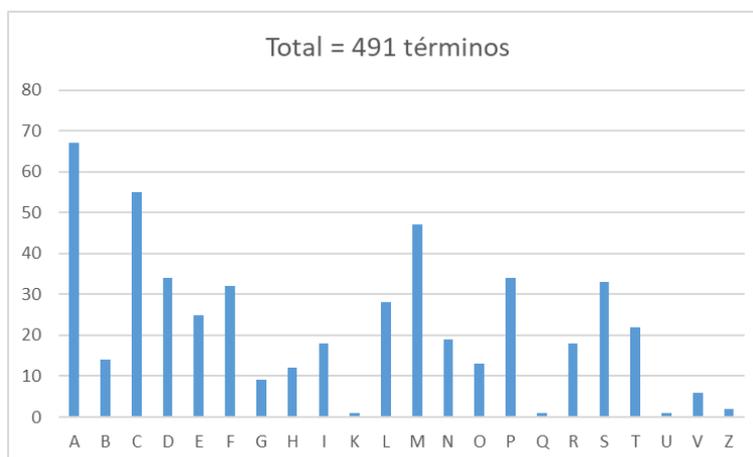


Fig 1. Distribución porcentual de términos traducidos por letra.

REFERENCIAS

Clay Minerals Society (2018): The Clay Minerals Society Glossary of Clay Science. The Clay Minerals Society, Chantilly, VA.

Variaciones geoquímicas entre bentonitas sódicas cretácicas de la cuenca Neuquina (Argentina)

Manuel Pozo (1*), Telma Musso (2), Gisela Pettinari (2), Ana Belén Galán (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, 8300, Neuquén (Argentina)

* corresponding author: manuel.pozo@uam.es

Palabras Clave: Bentonita sódica, Geoquímica, Cretácico. **Key Words:** Na-bentonite, Geochemistry, Cretaceous.

INTRODUCCIÓN

En la región Norpatagónica Argentina, las rocas industriales han sido uno de los recursos minerales explotados con continuidad desde hace más de cuatro décadas. Dentro de esta región, la Cuenca Neuquina se encuentra entre las zonas de mayor producción de bentonita del país. Especialmente relevantes son las bentonitas cretácicas que son sódicas y con excelentes yacimientos en el Lago Pellegrini. En esta zona, las bentonitas se encuentran localizadas en la sección media de la Formación Allen, de ambiente marino litoral. A este depósito mesozoico clásico, hay que añadir el reciente hallazgo de un depósito de bentonita sódica en la zona del Bajo de Añelo, próximo al volcán Auca Mahuida (distrito minero denominado Justina). La bentonita se encuentra estratigráficamente en facies sedimentarias continentales de la Formación Anacleto, del Grupo Neuquén (Cretácico Superior). Existen evidencias de que los depósitos cretácicos de bentonita sódica se originaron como producto de la alteración in situ de vidrio volcánico en ambientes acuáticos y tranquilos (Musso et al., 2022a). Tanto los depósitos de bentonita del Lago Pellegrini como de Justina están constituidos por esmectita sódica de tipo montmorillonita acompañadas en diversa proporción de componentes terrígenos (principalmente cuarzo, feldspatos y micas), de zeolitas y yeso (Musso et al., 2022a, b). En el Lago Pellegrini se han diferenciado dos capas de bentonita una inferior verde y otra superior blanca; en Justina se ha identificado una sola capa que presenta color gris a rojizo. En este trabajo se compara la geoquímica de muestras de bentonita procedentes de los depósitos del Lago Pellegrini y de Justina. Se pretende determinar la posible influencia del componente piroclástico precursor de la esmectita y del ambiente sedimentario, en el que se originó la bentonita.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Se han analizado químicamente un total de 11 muestras de bentonita de las cuales seis corresponden al yacimiento del Lago Pellegrini (PL-1 a PL-5 de bentonita verde y PL-6 de bentonita blanca) y cinco al yacimiento de Justina (JT-1 a 5). Las muestras se han sometido a un tratamiento de fusión con metaborato / tetraborato de litio, disolviéndose las perlas obtenidas en ácido nítrico. Los análisis químicos de elementos mayores y trazas se han realizado mediante espectroscopia óptica y de masas con fuente de plasma mediante acoplamiento inductivo (ICP-OES e ICP-MS). El protocolo seguido ha sido el de los laboratorios ATLABS (Canadá).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química de las muestras presenta contenidos en elementos mayores coherentes con la mineralogía identificada (esmectita dioctaédrica sódica). No obstante, se han observado algunas diferencias reseñables en la proporción de estos elementos entre las bentonitas del Lago Pellegrini (PL) y las de Justina (JT). Así, las bentonitas de Justina tienen un menor porcentaje en SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , pero un mayor contenido en MgO , Na_2O y K_2O , lo que indicaría unas condiciones genéticas diferentes para cada depósito (Tabla 1). Estas diferencias podrían estar relacionadas con la distinta composición de las cenizas volcánicas que aportarían el vidrio precursor de la esmectita aluminica, en dos áreas separadas dentro de la cuenca Neuquina. Otras diferencias geoquímicas afectan a diversos elementos. Así, de forma comparativa entre las bentonitas de los dos depósitos, en Justina se observan los mayores contenidos en Co, Ni, Cu, Cr, V, Nb, U, Li y Sr, mientras que Zr, Th, Ba y B lo son en el Lago Pellegrini. El Li y el B destacan sobre el resto de los elementos traza analizados. Las bentonitas de Justina están enriquecidas en Li (valor medio 130 ppm), casi cinco veces más que las del Lago Pellegrini (valor medio 28,8 ppm). Por el contrario, estas

últimas presentan contenidos de B (valor medio 103,3 ppm) muy superiores a las bentonitas de Justina (valor medio 13,6 ppm) (Fig. 1). Estos elementos se asocian a la composición de las aguas, lacustres evaporíticas en el caso del Li y con influencia marina en el del B.

	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂
Bentonita verde PL	54,67-58,66	17,30-19,08	3,45-4,24	2,82-2,94	2,54-2,75	0,17-0,22	0,14-0,16
Bentonita blanca PL	60,25	18,81	4,28	2,62	3,03	0,33	0,45
Bentonita gris/rojo JT	54,28-55,77	15,78-16,54	1,21-2,08	5,24-5,84	3,20-4,03	0,23-0,58	0,13-0,20

Tabla 1. Rangos composicionales de los principales óxidos presentes en las muestras de bentonita (% en peso).

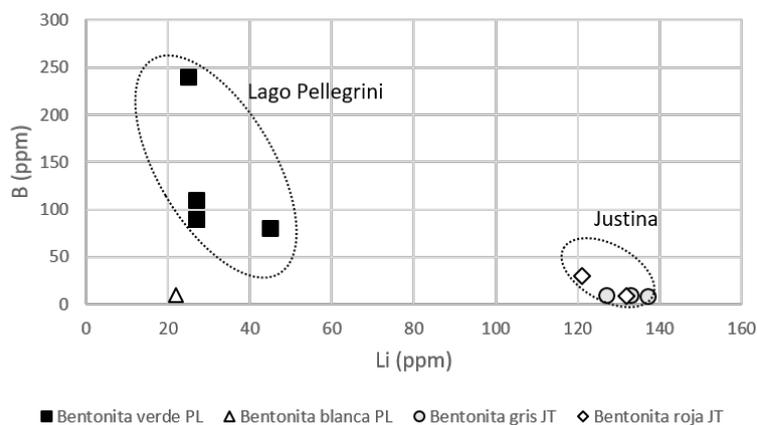


Fig 1. Gráfico bivalente Li-B.

Las diferencias geoquímicas entre las bentonitas de las dos zonas estudiadas son evidentes, pero incluso dentro del yacimiento del Lago Pellegrini los dos niveles de bentonitas (verde y blanco) presentan diferencias significativas observándose que la bentonita blanca se presenta enriquecida en elementos como Cu, V, Zr, Th, U, Ba, Sr, pero empobrecida en B respecto a la bentonita verde. Los resultados de la relación Cr/Th indican que las muestras de Justina proceden de un área de procedencia mixta mientras que las del Lago Pellegrini son claramente de procedencia félsica. La relación Rb/TiO₂ frente a Nb/Y indica una composición predominantemente traquiandesítica en todas las bentonitas.

CONCLUSIONES

El estudio comparativo de la geoquímica de las bentonitas cretácicas de la cuenca Neuquina pone de manifiesto diferencias significativas que se relacionan con la composición de los aportes piroclásticos y de la hidroquímica de las aguas donde tiene lugar la alteración del vidrio volcánico para formar esmectita aluminica. Las condiciones genéticas son distintas no solo en las dos áreas estudiadas, sino que en el caso del Lago Pellegrini la geoquímica indica también diferencias en las condiciones de formación de las dos capas de bentonita (verde y blanca) identificadas.

REFERENCIAS

- Musso, T.B., Pettinari, G., Pozo, M., Martínez, G.A., González, R. (2022a): Distribution, Sedimentology and Origin of Mineralogical Assemblages from a Continental Na-bentonite Deposit in the Cretaceous Neuquén Basin (Argentina). *Minerals*, **12**, 467. DOI: 10.3390/min12040467.
- , —, —, Roca Jalil, M.E., González Gil-García, R. (2022b): A new deposit of Na-bentonite from the Upper Cretaceous Anacleto Formation (Neuquén Basin, Argentina): Characterization and properties. *Appl. Clay Sci.*, **220**, 106461. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106461.

Goethita, maghemita y hematites como menas de Ni y Co en lateritas de tipo óxido: lecciones aprendidas del estudio del distrito de Moa, Cuba

Joaquín A. Proenza (1*), Salvador Galí (1), Arturo Rojas-Purón (2), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Diego Domínguez-Carretero (1), Nathalia Duque-Garcés (1), Cristina Domènech (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Moa, Las Coloradas, s/n, Moa, Holguín (Cuba)

* corresponding author: japroenza@ub.edu

Palabras Clave: Goethita, Maghemita, Laterita Ni-Co, Moa. **Key Words:** Goethite, Maghemite, Ni-Co laterite, Moa.

INTRODUCCIÓN

El Ni y el Co son metales estratégicos en la construcción de sociedades sostenibles, sus propiedades físicas y químicas los hacen imprescindibles en la denominada transición energética que permitiría alcanzar los ambiciosos objetivos de descarbonización de la economía. Los yacimientos lateríticos de Ni-Co contienen alrededor del 70 % de las reservas mundiales de Ni y representan la segunda fuente de obtención de Co a nivel mundial. En consecuencia, los mayores productores de Ni en el 2021 fueron países que albergan grandes yacimientos lateríticos de Ni-Co (Indonesia y Filipinas; <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-nickel.pdf>). Los enormes recursos de Ni en cortezas lateríticas desarrolladas sobre rocas ultramáficas ricas en olivino, unidos a su localización muy cerca de la superficie en comparación con los depósitos de sulfuros magmáticos de Ni, conlleva a que los yacimientos lateríticos sean la opción más atractiva para la industria del Ni.

Los depósitos lateríticos de Ni-Co suelen presentar una gran variabilidad vertical y horizontal. Los depósitos caracterizados por un mayor espesor de la zona oxidada, y con la mineralización de Ni localizada predominantemente en la parte inferior del horizonte limonítico (limonita inferior o amarilla), y en la más alta del horizonte saprolítico (saprolita ferruginosa), se denominan de “tipo óxido”. Excelentes ejemplos de este tipo de depósito se localizan en la parte de NE de Cuba (distrito de Moa o “Moa Bay”) (Proenza et al., 2003, 2007; Aiglsperger et al., 2016). Estos depósitos se desarrollan a partir de la meteorización de peridotitas mantélicas serpentinizadas y rocas ultramáficas y máficas serpentinizadas de la zona de transición manto-corteza (harzburgitas, dunitas, peridotitas impregnadas con plagioclasa y clinopiroxenos, sills/diques de gabro) de las ofiolitas de Moa-Baracoa. Esta variedad litológica del protolito tiene importantes implicaciones en la geoquímica y mineralogía de los perfiles lateríticos de Moa (Proenza et al., 2003).

En esta contribución se presentan los resultados de un estudio mineralógico detallado (mediante DRX, μ DRX, μ Raman, FE-SEM y EMPA) de los oxihidróxidos de Fe como fases portadoras de Ni-Co en los perfiles lateríticos de tipo óxido del distrito de Moa (yacimientos Punta Gorda, Yagrumaje Norte y Yamanigüey). Además, se valoran las implicaciones de la mineralogía de la mena en los procesos metalúrgicos (lixiviación ácida a presión -HPAL- con ácido sulfúrico y tecnología Caron) utilizados para la extracción de Ni y Co.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La goethita es la fase mayoritaria en los horizontes limoníticos de los depósitos estudiados, y en el horizonte saprolítico superior coexiste con lizardita (politipo dominante 1T) y maghemita. En la parte inferior del horizonte limonítico, la goethita puede constituir >90 % en peso de las fases identificadas mediante DRX y cuantificadas sobre la base del método de Rietveld. Hay varias generaciones de goethita, una de ellas muy rica en Al (hasta un 8 % en peso). Sistemáticamente la goethita de la parte más alta del horizonte saprolítico y limonítico inferior suele ser rica en Ni y Co, contiene hasta 4,3 % en peso de NiO y hasta 1,7 % en peso de Co₂O₃. Sin embargo, hacia la parte alta de la zona limonítica los contenidos de Ni en la goethita llegan a ser inferiores a 0,25 % en peso. Los agregados de

goethita analizados mediante EMPA también presentan contenidos variables de Si (hasta 6 % en peso), Cr (hasta 2 % en peso) y Mn (hasta 1,2 % en peso). La goethita se forma predominantemente a partir de olivino y serpentina, y hacia la parte alta del perfil es reemplazada por hematites. El reemplazamiento provoca una pérdida de Ni, ya que la hematites neoformada no puede acomodar en su estructura todo el Ni contenido en la goethita. Una parte del Ni en la goethita se encuentra en solución sólida y otra como Ni adsorbido en la superficie. La sustitución de Ni²⁺ por Fe³⁺ en la estructura de la goethita queda balanceada por la sustitución de OH⁻ por O²⁻. La superficie específica de la goethita en los depósitos de Moa varía entre 30 y 64 m²/g, confirmando su capacidad de adsorción de Ni y Co.

La maghemita está presente predominantemente en la parte superior del horizonte saprolítico, así como en la parte inferior y media del horizonte limonítico (generalmente a profundidades > 10 m; hasta 15 % en peso de las fases cuantificada mediante Rietveld). Sistemáticamente, el tamaño de grano de la maghemita es mayor que el de la goethita. La maghemita puede ser rica en Ni (1,8-8,1 % en peso de NiO en el yacimiento Yagrumaje Norte) y en Co (0,16-1,1 % en peso de Co₂O₃), los contenidos de NiO presentan una correlación negativa con el Fe₂O₃, y el enriquecimiento en Co no está asociado con el reemplazamiento de oxihidróxidos de Mn ricos en Co. La maghemita analizada en los depósitos de Moa, incluyendo sus residuos sólidos o colas (Rojas & Turro, 2003), también presenta cantidades menores de Si, Cr y Mn. Sin embargo, a diferencia de la goethita, la maghemita está empobrecida en Al (generalmente por debajo del límite de detección de la microsonda).

La hematites predomina hacia la parte media y alta del perfil de meteorización, constituyendo hasta un 35 % en peso de las fases cuantificadas mediante Rietveld. Consistentemente, la hematites presenta menores contenidos de Ni y Co que la goethita y la maghemita. El Cr, Mn y el Al también reemplazan al Fe en la estructura de la hematites. Además, en la zona limonítica se han identificado, en cantidades menores que los oxihidróxidos de Fe, lizardita, asbolana, litioforita, compuestos intermedios entre litioforita y asbolana, Cr-espinela rica en Al, Cr-espinela rica en Fe³⁺, gibbsita, cuarzo, zircón, ilmenita, Au, Ag y sulfuros de Cu.

Los resultados de la caracterización mineralógica de los depósitos de tipo óxido de Moa ponen de manifiesto que la maghemita es una fase portadora significativa de Ni y Co, que puede llegar a representar >10 % de la mena en la zona inferior del horizonte limonítico. Debido a su naturaleza relativamente refractaria, su presencia en la composición de la mena que entra al proceso hidrometalúrgico (eficaz para la extracción del Ni de la goethita) puede generar problemas de recuperación. Problemas similares pueden derivarse de la presencia de hematites como fase portadora de Ni-Co, sobre todo si se pretende procesar las menas pobres en Ni (“fuera de balance”) de la parte superior de los perfiles donde es una fase mayoritaria. Por otra parte, en el caso de la tecnología HPLA, contenidos altos de Al en la mena pueden dar lugar a la formación de alunita en el autoclave durante la lixiviación ácida (Elias, 2002). Las principales fases responsables de contenidos altos de Al en la mena limonítica son la goethita rica en Al, gibbsita, litioforita y compuestos intermedios litioforita-asbolana, y en menor medida Cr-espinela rica en Al. Finalmente, es muy importante la presencia de zonas enriquecidas en oxihidróxidos de Mn-Ni-Co en los niveles inferiores y superiores del horizonte limonítico. El proceso HPLA además de disolver Ni y Co puede también lixiviar Mn y por tanto reducir la eficiencia del proceso de tratamiento de las menas ricas en Mn-Ni-Co.

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. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.010.
- Elias, M. (2002): Nickel laterite deposits – Geological overview, resources and exploration. En cooke, D., Pontgratz, J., eds. *Giant ore deposits. Characteristics, genesis and exploration: CODES Special Publication 4*, Hobart, University of Tasmania, 205-220.
- Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F. (2003): Comments on the paper "Ochreous laterite: a nickel ore from Punta Gorda, Cuba" by Oliveira et al. *J. South. Am. Earth Sci.*, **16**, 199-202. DOI: 10.1016/S0895-9811(03)00024-5.
- , Tauler, E., Melgarejo, J.C., Galí, S., Labrador, M., Marrero, N., Pérez-Melo, N., Rojas-Purón, A.L., Blanco-Moreno, J.A. (2007): Mineralogy of oxide and hydrous silicate Ni-laterite profiles in Moa Bay area, northeast Cuba. In: Andrew et al. (eds.), *Digging Deeper*, Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland. 2: 1389-1392.
- Rojas-Purón, A. & Turro-Breff, A. (2003): Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguín, Cuba. *Rev. Miner. Geol.*, **3-4**, 21-28.

Petrología y geoquímica de la ofiolita neoproterozoica de Bou Azzer (Marruecos)

Núria Pujol-Solà (1,2*), Antonio García-Casco (2,3), Joaquín A. Proenza (1), Faouziya Haissen (4), Helena Escalona (1), Diego Domínguez-Carretero (1), Moha Ikenne (5), Lhou Maacha (6), Aitor Cambeses (2), Ricardo Arenas (7), Sonia Sánchez Martínez (7)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-UGR, E-18100, Armilla, Granada (España)

(4) LGAGE, Département de Géologie. Université Hassan II, Casablanca (Marruecos)

(5) LAGAGE. Ibn Zohr University, Agadir (Marruecos)

(6) MANAGEM Group. Massira Alkhadra, Twin Center Tour, A-20100 Casablanca (Marruecos)

(7) Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). Universidad Complutense, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: npujolsola@gmail.com

Palabras Clave: Inicio de subducción, Antearco, Neoproterozoico, Cromitita. **Key Words:** Subduction-initiation, Forearc, Neoproterozoic, Chromitite.

INTRODUCCIÓN

Las ofiolitas son fragmentos de litosfera oceánica fósil conformados por rocas mantélicas y corticales, que han sido emplazadas por procesos tectónicos sobre un margen continental o arco volcánico. Éstas se pueden formar en distintos contextos geodinámicos asociados con la apertura y cierre de cuencas oceánicas, como en dorsales oceánicas, cuencas de antearco y trasarco asociadas con arcos intraoceánicos y mesetas oceánicas asociadas con un penacho térmico o pluma mantélica (Dilek & Furnes, 2014). La caracterización de los procesos petrogenéticos y tectónicos asociados a la formación de las ofiolitas ofrece una ventana directa para entender la geodinámica terrestre, los procesos mantélicos y las condiciones paleotectónicas de la Tierra en la historia geológica. Aunque las ofiolitas Precámbricas son relativamente comunes en el registro geológico (ver Furnes et al., 2015; Pujol-Solà et al., 2021), la mayoría están muy alteradas y/o metamorfizadas, siendo difícil caracterizar los procesos magmáticos primarios.

En el *inlier* de Bou Azzer (Anti-Atlas, Marruecos) se encuentra una secuencia ofiolítica Neoproterozoica completa, aunque desmembrada, que incluye de techo a muro: rocas volcánicas, un complejo de diques, gabros isotrópicos, gabros bandeados, cumulados ultramáficos y peridotitas muy serpentinizadas (Leblanc, 1972; Bodinier et al., 1984). Todas las litologías presentan deformación y metamorfismo de grado variable. Asociados a la ofiolita de Bou Azzer se han encontrado depósitos de cromita encajados en rocas ultramáficas serpentinizadas. Aunque la formación de la ofiolita se ha asociado a una zona de suprasubducción (SSZ), existe aún controversia sobre su formación en contexto de antearco o de trasera de arco (Arenas et al., 2020; Hodel et al., 2020), sobre la edad (c. 759 Ma: Hodel et al., 2020 vs. c. 697 Ma: El Hadi et al., 2010), o sobre el metamorfismo. Por todo lo anterior, Bou Azzer representa una zona única para realizar estudios exhaustivos de las diferentes litologías y así entender la dinámica de zonas de subducción en el Precámbrico. El objetivo principal de esta contribución es presentar una caracterización petrológica y geoquímica de la ofiolita de Bou Azzer que permitirá entender mejor su contexto tectonomagmático.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para este trabajo se han realizado análisis de roca total de 50 muestras de la secuencia ofiolítica en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la UGR. También se han estudiado 70 láminas delgadas y se han hecho análisis de química mineral con la microsonda de los Centros Científicos i Tecnològics de la UB (CCiTUB).

Secuencia mantélica

Con un espesor de unos 3 km, las rocas ultramáficas serpentinizadas, generalmente serpentinitas s.s., son la litología principal en la ofiolita de Bou Azzer. Estas peridotitas mantélicas están completamente alteradas pero conservan texturas relictas y núcleos inalterados de Cr-espínela ($\#Cr[Cr/(Cr+Al)]=0,61-0,71$ y $< 0,1$ % en peso de TiO_2) con

bordes de alteración de Cr-espinela rica en Fe³⁺ y magnetita. Las composiciones de la Cr-espinela relicta indican altos grados de fusión parcial, similar al que registran las peridotitas empobrecidas de la región de antearco de arcos intraoceánicos, lo cual está de acuerdo con patrones de elementos de las tierras raras (REE) normalizados a condrito con forma de U, que son similares a los de peridotitas de antearco actuales. Las serpentinitas incluyen cuerpos de cromitita con dos grupos composicionales, uno con Cr intermedio (#Cr=0,60–0,4) que está en equilibrio con la Cr-espinela en basaltos de antearco (FAB) y otro con más Cr (#Cr=0,79–0,84) que está en equilibrio con fundidos de tipo boninita. Estos dos tipos de fundido son típicos de inicio de subducción en zonas de antearco. En la parte superior de las serpentinitas hay niveles de wehrlitas que representan la zona de transición manto-corteza. Estas wehrlitas están serpentinizadas si bien muestran texturas relictas de tipo *cumulus* de piroxenos. Además, los patrones de tierras raras muestran enriquecimiento en las tierras raras ligeras, indicando impregnación magmática o refertilización, un proceso típico en zonas de cuña mantélica y zonas de dorsal medio-oceánica.

Secuencia cortical

Esta secuencia está compuesta por gabros masivos y bandeados, plagiogranitos, y un complejo de diques de diabasas. Además, se pueden observar diques de diabasa que cortan tanto las unidades mantélicas como las corticales. Para caracterizar y determinar el contexto geodinámico de las ofiolitas se usan elementos trazas inmóviles. Las rocas estudiadas presentan una evolución progresiva desde los gabros hasta las rocas más evolucionadas como los plagiogranitos. En el diagrama de clasificación Th/Yb vs. Nb/Yb, las rocas de composición basáltica se proyectan fuera del campo de los basaltos de composición MORB-OIB, localizándose en el campo de rocas formadas en SSZ con afinidad de arco de islas intraoceánico comparables a otras ofiolitas de SSZ estructuradas en contextos de antearco.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que los protolitos de las serpentinitas son peridotitas de SSZ, similares a las que se han documentado en la región de antearco en zonas de arcos volcánicos intraoceánicos (p. ej., Izu-Bonin-Mariana). Los fundidos en equilibrio con las cromititas muestran una evolución magmática desde basaltos de antearco a boninitas, también formados en una zona de antearco. En cambio, las rocas de la secuencia cortical tienen afinidad de arco de islas toleítico, indicando una subducción más madura y formación del arco. Todas estas evidencias indican una evolución desde inicio de subducción a la estabilización de la subducción y formación de un arco de islas. Finalmente, la ofiolita fue obducida sobre el margen pasivo del cratón Africano Occidental.

REFERENCIAS

- Arenas, R., Sánchez Martínez, S., Albert, R., Haissen, F., Fernández-Suárez, J., Pujol-Solà, N., Andonaegui, P., Díez Fernández, R., Proenza, J.A., García-Casco, A., Gerdes, A. (2020): 100 myr cycles of oceanic lithosphere generation in peri-Gondwana: Neoproterozoic–Devonian ophiolites from the NW African–Iberian margin of Gondwana and the Variscan Orogen. *J. Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, **503**, SP503-2020–3.
- Bodinier, J. L., Dupuy, C., Dostal, J. (1984): Geochemistry of Precambrian ophiolites from Bou Azzer, Morocco. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **87**, 43–50.
- Dilek, Y. & Furnes, H. (2014): Ophiolites and their origins. *Elements*, **10**, 93–100.
- El Hadi, H., Simancas, J.F., Martínez-Poyatos, D., Azor, A., Tahiri, A., Montero, P., Fanning, C.M., Bea, F., González-Lodeiro, F. (2010): Structural and geochronological constraints on the evolution of the Bou Azzer Neoproterozoic ophiolite (Anti-Atlas, Morocco). *Precambrian Res.*, **182**, 1–14.
- Furnes, H., Dilek, Y., De Wit, M. (2015): Precambrian greenstone sequences represent different ophiolite types. *Gondwana Res.*, **27**, 649–685.
- Hodel, F., Triantafyllou, A., Berger, J., Macouin, M., Baele, J.M., Mattielli, N., Monnier, C., Trindade, R.I.F., Ducea, M.N., Chatir, A., Ennih, N., Langlade, J., Pujol, M. (2020): The Moroccan Anti-Atlas ophiolites: Timing and melting processes in an intra-oceanic arc-back-arc environment. *Gondwana Res.*, **86**, 182–202.
- Leblanc, M. (1972): Un complexe ophiolitique dans le Précambrien II de l'Anti-Atlas central (Maroc): description interprétation et position stratigraphique. *Actes Colloq. International. Corrélations Précambrien. Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, **236**, 119-144.
- Pujol-Solà, N., Domínguez-Carretero, D., Proenza, J. A., Haissen, F., Ikenne, M., González-Jiménez, J. M., Colás, V., Maacha, L., García-Casco, A. (2021): The chromitites of the Neoproterozoic Bou Azzer ophiolite (central Anti-Atlas, Morocco) revisited. *Ore Geol. Rev.*, **134**, 104166.

Caracterización química y mineralógica de escorias mineras para su valorización en la fabricación de elementos de construcción civil

Dino Lucio Quispe (1), Edwin Roberto Gudiel (1), María Dolores Basallote (2*), Rafael León (2), Jonatán Romero (2), Carlos R. Cánovas (2)

(1) Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Andina del Cusco. MZA. A LOTE. 5 URB. Ingeniería Larapa, San Jerónimo, Cusco (Perú)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra & Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: maria.basallote@dct.uhu.es

Palabras Clave: Escoria de fundición, Valorización de residuos, Activación alcalina, Reactividad mineral, Geopolímero.

Key Words: Slag, Waste valorization, Alkali activation, Mineral reactivity, Geopolymer.

INTRODUCCIÓN

Las escorias mineras son el subproducto de la fundición de menas metálicas, destinadas a concentrar el metal de interés económico. Estos materiales se caracterizan por tener una composición rica en silicatos y óxidos metálicos que condicionan su reactividad. En este sentido, hay un creciente interés en el aprovechamiento de estos materiales en los últimos 30 años, especialmente enfocado como material de construcción, diferentes aplicaciones ambientales y en la recuperación de metales de interés económico (Piatak et al., 2015). Sin embargo, estas escorias pueden presentar elevadas concentraciones de metales que pueden limitar sus usos y suponer un riesgo ambiental bajo condiciones de meteorización. Es necesario, por tanto, una caracterización de estas escorias, debido a las variaciones composicionales asociadas al tipo de mineral, tipo de fundente, características del proceso de fundición, etc. En este sentido, la minería en Perú se ha asentado en los últimos años como uno de los pilares económicos, con un 53 % de los bienes de exportación asociados a la minería. Sin embargo, esta intensa actividad lleva asociado un impacto ambiental con la generación de grandes volúmenes de residuos de extracción y procesado, que requieren una adecuada gestión ambiental. Este trabajo se centra en la caracterización química y mineralógica de diferentes escorias de fundición procedentes del centro del Perú para conocer su idoneidad como materiales de construcción en ingeniería civil.

METODOLOGÍA

Se muestrearon diferentes tipos de escorias ($n=3$) de fundición procedentes de áreas mineras del centro del Perú. Mediante un muestreo sistemático, se recogió una muestra composite de 50 kg. Estas muestras fueron llevadas a los laboratorios de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Andina del Cusco, donde se procedió al cuarteo, tamizado, secado a 30 °C, molienda y preparación de las muestras para caracterización química y mineralógica, y para la aplicación de productos. La composición química de las muestras fue determinada mediante ICP-OES e ICP-MS tras digestión con mezcla de ácidos (HNO_3 , HF y HCl). Para evaluar la reactividad mineral de las muestras se realizó un test de pH-paste consistente en medir el pH y la conductividad eléctrica (EC) de la muestra en contacto 1 hora con agua destilada (ratio 1:2). Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) con un equipo Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu K}\alpha$ y mediante un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (FESEM) Marca JEOL, modelo JSM-IT500-HR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición química de las escorias estudiadas, caracterizadas por su elevado contenido en Fe (36-71 % en peso de Fe_2O_3) y Si (25-26 % en peso de SiO_2). Las escorias E1 y E2 presentaron además elevadas concentraciones de Ca (14-17 % en peso de CaO), a diferencia de E3 con un escaso contenido en Ca. Respecto al contenido en elementos traza, las escorias E1 y E2 destacan por su contenido en Zn (18433-20101 mg/kg), Mn (2015-2561 mg/kg), Pb (2061-2615 mg/kg) y W (1127-1184 mg/kg). Por el contrario, la escoria E3 contiene

concentraciones significativas de Cu (11549 mg/kg) y As (902 mg/kg). El test de reactividad indica que la escoria E3 (EC de 263 $\mu\text{S}/\text{cm}$) es mucho más reactiva que las escorias E1 y E2 (EC 40-68 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Codigo	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Mn	Cu	Zn	As	W	Pb	pH	EC
	%	%	%	%	%	%	%	mg /kg		$\mu\text{S}/\text{cm}$					
E1	36	25	17	3.7	2.0	0.40	0.03	2561	2146	18433	317	1127	2061	7.43	40
E2	41	26	14	3.7	1.7	0.42	0.03	2015	2282	20101	331	1184	2615	7.24	68
E3	71	25	0.80	4.5	0.60	1.1	0.2	268	11549	7096	902	33	582	5.73	263

Tabla 1. Composición química de las escorias estudiadas y su reactividad ante el test pH-paste.

Respecto a su composición mineralógica, las escorias E1 y E2 presentaron una composición vítrea debido a la calcinación a temperaturas muy elevadas, mientras que E3 está compuesta fundamentalmente por fayalita, un silicato de Fe comúnmente formado durante la fundición de minerales ricos en Fe, un óxido de Fe y Ni conocido como trevorita, que posee propiedades magnéticas y por alamosita, un silicato de plomo (Fig. 1a). Las imágenes de FESEM confirman la presencia de silicatos (i.e., fayalita) y óxidos (cuarzo, magnetita, trevorita, etc.) como componentes principales (Fig. 1b), con la presencia minoritaria de sulfuros alojados en la estructura de silicatos. Para obtener geopolímeros de uso en construcción es necesaria una materia prima rica en SiO₂ y Al₂O₃, prevaleciendo los materiales cristalinos sobre los amorfos. De esta forma, y aunque se han reportado relaciones de SiO₂/Al₂O₃ en geopolímeros entre 1,6 y 5, estos materiales tienen una gran durabilidad y resistencia mecánica cuando la relación adquiere un valor de 4 (Mabroum et al., 2020). En este sentido, las escorias E1 y E2 tendrían una relación próxima a 7 y E3 tendría un valor de 5,5.

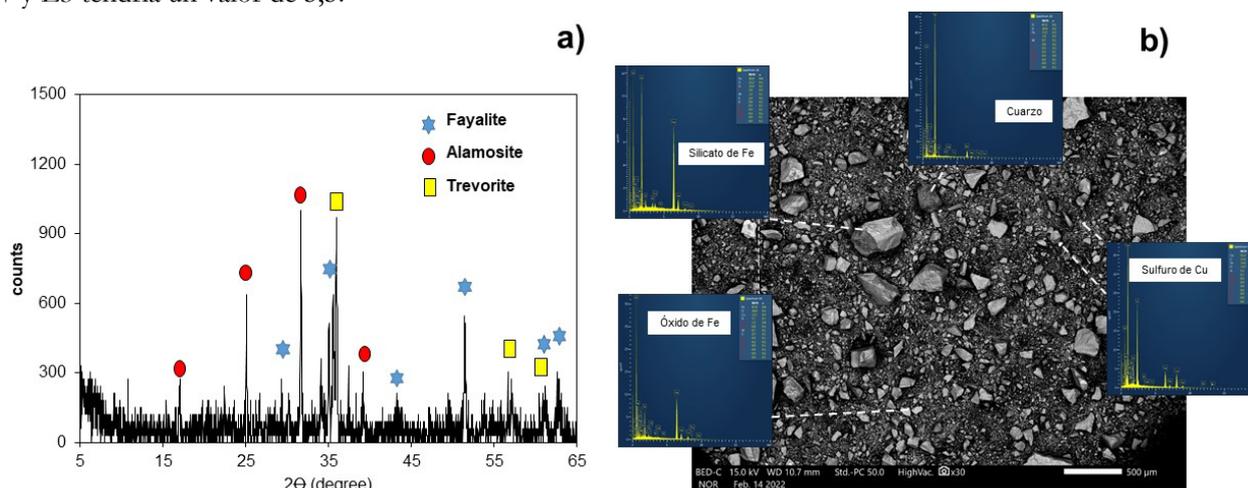


Fig 1. Patrón de DRX (a) e imagen de FESEM (b) de la escoria E3.

CONCLUSIONES

El análisis preliminar de las escorias utilizadas muestra la idoneidad para ser utilizadas en la síntesis de geopolímeros para aplicaciones de construcción, especialmente E3 por su carácter cristalino y su relación SiO₂/Al₂O₃. El alto contenido de elementos de interés económico (Cu, Zn o W) sugiere, además, su estudio para la extracción de estos metales, que están asociados a los silicatos de Fe.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto “Nuevos conglomerantes producto de la valorización de escorias mineras (Cu-Zn) para ser usados en la construcción y proyectos de ingeniería civil”, aprobado bajo Contrato N 013-201--FONDECYT-BM-INC.INV.

REFERENCIAS

- Mabroum, S., Moukannaam, S., El Machi, A., Taha, Y. Benzaazoua, M., Hakkou, R. (2020): Mine wastes based geopolymers: A critical review. *Cleaner Engineering and Technology*, **1**, 100014.
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal, R.R. (2015): Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Appl. Geochem.*, **57**, 236-266.

Transferencia suelo-planta de elementos potencialmente tóxicos en el sector SO de la provincia de Ciudad Real

Sofía Rivera Jurado (1*), José María Esbrí Víctor (2), Saturnino Lorenzo Álvarez (3), Ana C. González Valoys (3,4), José Ignacio Barquero (4), Pablo L. Higuera (4)

(1) IES Maestro Juan de Ávila. 13003, Ciudad Real (España)

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

(3) Instituto de Geología Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha, 13400, Almadén, Ciudad Real (España)

(4) Centro Experimental de Ingeniería. Universidad Tecnológica de Panamá, 0819-07289, Panamá City (Panamá)

* correspondiente autor: Sofia.rivera@alu.uclm.es

Palabras Clave: Elementos potencialmente tóxicos (EPTs), Biogeoquímica, Índice de bioacumulación, Castilla-La Mancha.

Key Words: Potentially toxic elements (PTEs), Biogeochemistry, Bioaccumulation index, Castilla-La Mancha.

INTRODUCCIÓN

El sector suroccidental de la provincia de Ciudad Real incluye, desde el punto de vista geológico, los sinclinales de Almadén y Guadalmez y el anticlinal del Valle de Alcudia. Es, además, un área caracterizada por la presencia de numerosas explotaciones mineras de elementos metálicos, todas ellas abandonadas en la actualidad. En concreto, el sinclinal de Almadén se corresponde con el denominado distrito minero de mercurio de Almadén; el Valle de Alcudia es también un importante distrito minero para plomo y elementos relacionados (Zn, Cu y Ag fundamentalmente); y en el sinclinal de Guadalmez se encuentran pequeñas mineralizaciones de Sb que están siendo actualmente investigadas por el renovado interés por este elemento por parte de la Unión Europea.

Uno de los condicionantes fundamentales de la minería actual es el análisis detallado de las posibles afectaciones al medio por la minería metálica. En este marco, el proyecto AUREOLE en el que participamos pretende identificar y cuantificar estas afectaciones ambientales causadas por el Sb en el marco de la Unión Europea. La incorporación de Hg a las plantas vasculares se ha verificado como originaria mayoritariamente a partir del Hg atmosférico, que a su vez procede en buena parte del contenido en el suelo y que pasa a la atmósfera en mayores cantidades en áreas afectadas por contaminación por este elemento en el suelo. Pero el caso del Sb está menos documentado.

La presente comunicación tiene por objetivo principal identificar y cuantificar la transferencia de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) de suelo a planta, con especial interés por el Sb, pero también por otros elementos relacionados, como objetivo más extenso. Para ello se ha elegido como planta modelo la encina (*Quercus ilex*), por su ubicua presencia en toda el área de interés.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han tomado un total de 113 muestras de suelos de la zona, correspondientes al Horizonte A del suelo, a una profundidad máxima de 15 cm, mediante tomamuestras helicoidal Eijkelkamp. En aquellas localidades en que había cobertura vegetal de encinas (76 lugares), se tomaron además muestras de hojas de encina. La distribución de las muestras ha sido por un lado litológica, tomando una muestra cada 15 km² sobre las diferentes litologías representadas en la zona; y por otro, intensificado en el área de la principal mineralización de Sb de la zona, la mina La Balanzona. Las muestras biológicas se prepararon con secado, lavado y trituración de las hojas, y las muestras geológicas mediante disgregación y descarte de la fracción >2 mm, cuarteo para obtener una alícuota para análisis, y molienda en mortero de ágata hasta conseguir una granulometría <100 µm. El análisis de ambos tipos de muestras se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF). Con los resultados obtenidos se han determinado los coeficientes de bioacumulación (CBA=concentración en planta/concentración en suelo) y se han tratado estadísticamente, y se ha estudiado la distribución espacial de los resultados mediante la obtención de mapas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la estadística básica de los elementos contenidos en los suelos y plantas de la zona (Hg, Sb, Pb, Zn, Cu, As). Las concentraciones Hg se localizan mayoritariamente en la parte sureste del sinclinal de Almadén tanto en suelos como en plantas, como cabe esperar, con ciertos valores anómalos en suelos en el sinclinal de Guadalmez. En el caso del Sb, las concentraciones mayoritarias en suelos se encuentran dispersas en ambos sinclinales, centrándose las más elevadas al SO y SE del sinclinal de Guadalmez, al igual que ocurre con las concentraciones en plantas. El Pb a pesar de su elevado coeficiente de variación, aparece únicamente en suelos ($56,50 \text{ mg kg}^{-1}$), y ausente en la planta, esto hace pensar que el Pb es poco móvil en condiciones normales de bioacumulación. El resto de los elementos (As, Zn, Cu) muestran concentraciones en suelos relacionadas con el vulcanismo del sinclinal de Almadén, aunque se pueden observar algunas anomalías de carácter local, condicionadas por factores antrópicos evidentemente relacionados con la minería metálica de la zona.

En cuanto a la determinación del coeficiente de bioacumulación (CBA), se observó que ninguno de los EPTs estudiados es bioacumulado en niveles altos (Kabata-Pendias, 2001) por la planta modelo seleccionada para este estudio (*Quercus ilex*). El Hg ha mostrado niveles medios de bioacumulación, seguramente procedente de la absorción atmosférica a través de las hojas, y no por transferencia directa desde el suelo hacia la planta, (Barquero et al., 2019). Como caso particular, en la Figura 1 se puede observar como el rango de captación del P es independiente de la concentración en suelo, esto sucede para muchos elementos en áreas relativamente pequeñas. A escala regional (Atlas biogeoquímico), es posible que se encuentren patrones de captación distintos, siendo esperable que en la mayoría de los casos las plantas bioacumulen poco a bajas concentraciones en el suelo hasta un umbral en el que comiencen a bioacumular con eficacia, alcanzando un valor límite a partir del cual la bioacumulación cese a pesar de que las concentraciones en suelo sigan aumentando. Además, se le suma la dificultad de que los contenidos cuantificados del P sean totales y no biodisponibles.

Variable	\bar{X} Suelo	Desv.E.	CoefVar	\bar{X} Quercus	Desv.E.	CoefVar	BAC	Desv.E.
As	15,3	19,40	126,50	0,4132	0,22	54,64	0,105	0,217
Hg	2.915,0	7.529,00	258,26	121,7	180,10	147,98	0,146	0,150
Pb	56,5	130,60	231,02	*	*	*		
Sb	4,0	6,16	151,73	3,7171	0,76	20,58	0,268	0,093
Zn	51,9	28,56	55,02	22,14	9,31	42,05	0,508	0,351
Cu	18,2	13,76	75,42	7,047	1,34	18,97	0,261	0,125

Tabla 1. Resumen estadístico de los resultados obtenidos. Todos los valores expresados en (mg kg^{-1}), excepto el Hg expresado en (ng g^{-1}). Los valores <límite de detección aparecen como *.

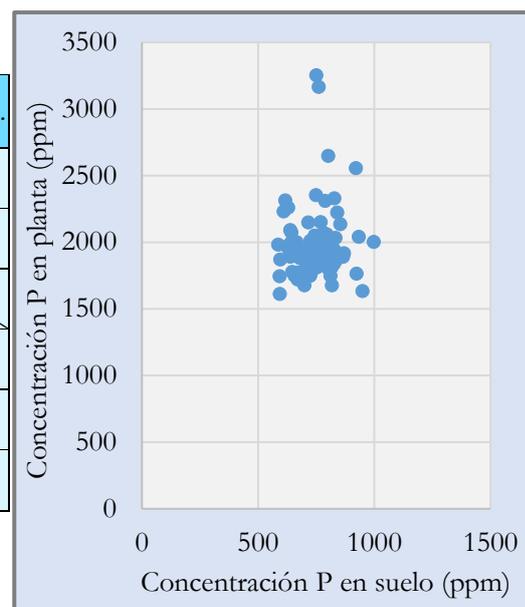


Fig 1. Correlación del P en suelo y planta.

CONCLUSIONES

Se han encontrado coeficientes de bioacumulación bajos o muy bajos para los principales EPTs de la provincia de Ciudad Real ($< 0,5$). La planta modelo ha mostrado un comportamiento excluyente para algunos de estos EPTs (Pb, entre otros). Los EPTs que pasan con facilidad a estado gaseoso (Hg) tampoco han mostrado CBA elevados.

REFERENCIAS

- Kabata-Pendias, A. (2001): Trace elements in soil and plants, third ed. CRC Press, Boca Ratón, USA, 413 p.
 Barquero, J.I., Rojas, S., Esbrí, J.M., García Noguero, E.M., Higuera, P. (2019): Factors influencing mercury uptake by leaves of stone pine (*Pinus pinea* L.) in Almadén (Central Spain). Environ. Sci. Pollut. Res., **26**, 3129–3137. DOI: 10.1007/s11356-017-0446-8.

Proyecto AUREOLE - <https://aureole.brgm.fr/>

Flipped Classroom aplicada en el reconocimiento “a visu” de rocas y minerales en la asignatura de Geología

María Dolores Rodríguez-Ruiz (*), María José Bentabol

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

* corresponding author: mdrodriguez@uma.es

Palabras Clave: Flipped Classroom, Gamificación, Reconocimiento “a visu”, Rendimiento académico. **Key Words:** Flipped classroom, Gamification, Visual recognition, Academic performance.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas, el sistema educacional tradicional (SET) está cambiando a un modelo educacional más activo y colaborativo, empleando para ello nuevas formas de enseñar como el uso de la gamificación, el aprendizaje basado en juegos, y/o Flipped Classroom (FC) (Mareca & Bordel, 2019), aplicando para ello metodologías como el aprendizaje basado en problemas, aprendizaje basado en proyectos (Rojas-de-Gracia & Alarcón-Urbistondo, 2021). En los últimos años, también ha llegado a la educación superior (ES) (O’Flagerty & Phillips, 2015; Sulaiman, 2018; entre otros), en parte, favorecido por el desarrollo de las nuevas tecnologías y por la situación pandémica de la Covid-19 (Senties Santos et al., 2021).

El propósito de este trabajo es la descripción de la aplicación FC y gamificación en las clases prácticas de reconocimiento “a visu” de rocas y minerales de la asignatura de Geología de 1º del Grado de Ciencias Ambientales en la Universidad de Málaga a partir del curso 2019-20, así como examinar el grado de satisfacción de los estudiantes a la metodología aplicada en estas prácticas y comprobar si esta metodología ha supuesto una mejora en el rendimiento del alumnado. Este trabajo forma parte de un estudio más amplio sobre la evaluación de las metodologías activas en la aplicación de FC en la ES.

METODOLOGÍA EN LAS CLASES PRÁCTICAS

Según Bishop & Verleger (2019) “El FC es una técnica educativa que consta de dos partes: actividades interactivas de aprendizaje en grupo dentro del aula, y la instrucción individual directa basada en el ordenador fuera del aula”. En particular, el método FC en las clases prácticas durante los cursos académicos 2019-20 y 2020-21 ha consistido en la lectura por parte del alumno, antes de las clases, de uno o varios archivos Power Point o Word (P-W) de los contenidos teóricos. En clase, se evaluó la asimilación de los contenidos y la resolución de las posibles dudas mediante la realización de cuestionarios utilizando la aplicación Kahoot!; a continuación, el alumnado trabajó por parejas en la descripción e identificación de minerales o rocas siguiendo las pautas explicadas en P-W y, finalmente, se corrigió, lo elaborado por cada pareja, de forma grupal. En el curso académico 2021-22, antes de clase, el alumnado veía uno o varios videos explicativos cortos de los contenidos teóricos, realizados por la profesora.

METODOLOGÍA EN EL TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Al finalizar el semestre, se pasó una encuesta de 13 preguntas a los alumnos para determinar su grado de satisfacción con este modelo pedagógico. Estas preguntas se dividieron en cuatro bloques: la utilidad, la comparación, la adecuación y la evaluación general. Todas estas preguntas se formularon utilizando una escala Likert de 1 a 5, donde 1 indicaba una opinión negativa y 5 una positiva. Para establecer el rendimiento de los estudiantes se analizaron las calificaciones obtenidas en el examen de prácticas de los últimos cuatro cursos: el primero (2018-19) en el que se siguió un SET, y los tres últimos en los que se incorporó el modelo pedagógico FC, empleando P-W (cursos 2019-20 y 2020-21) y videos (v; curso 2021-22).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, los datos de las encuestas indican una gran satisfacción de los estudiantes cuando la asignatura se imparte empleando FC, con valores superiores a 4 o muy próximos a éste (Fig. 1a). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los exámenes de prácticas (Fig. 1b), se observa que el curso académico 2021-22, donde el modelo pedagógico FC ha empleado videos cortos, alcanza la tasa de superación del examen más elevada (FCv en Fig. 1b); por encima del rendimiento de los estudiantes del curso 2018-19 donde las clases prácticas seguían el SET. Sin embargo, no se aprecia una mejora en el rendimiento de los estudiantes cuando el modelo pedagógico FC se basa en textos (en formato P-W; cursos 2019-20 y 2020-21 en Fig. 1b). Éste puede deberse a que son estudiantes de la generación Z (nacidos entre 1997 y 2012, según el Pew Research Center), que necesitan un aprendizaje basado en gráficos o imágenes, y no en textos, empleando un material de corta duración y que se les motive empleando para ello materiales multimedia interactivos, tal y como indica Rothman (2016).

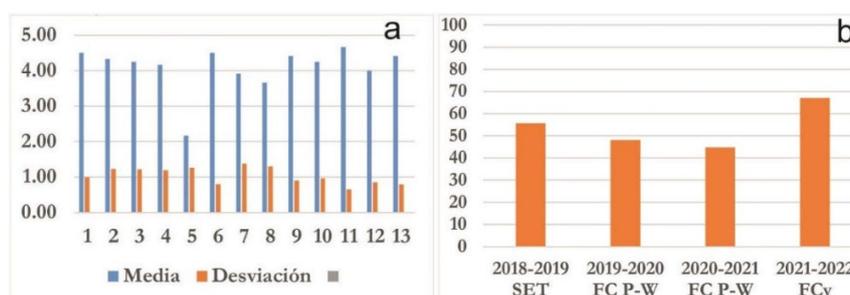


Fig 1. a: Media y desviación típica de las respuestas obtenidas en cada una de las preguntas del cuestionario de satisfacción. **b:** % de alumnos que han superado el examen en los últimos cuatro cursos.

CONCLUSIONES

Los resultados derivados del tratamiento de las encuestas realizadas al final de curso muestran que el alumnado prefiere la metodología FC a las clases tradicionales. Además, se observa una mejora del rendimiento académico en el curso en el que se emplea el modelo pedagógico FCv. El empleo de metodologías activas y colaborativas hace que el estudiante aumente su interés y satisfacción por la asignatura y están más motivados para conseguir los mejores resultados posibles, no obstante, éstos se obtienen al emplear recursos multimedia de corta duración.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Innovación Educativa (PIE) 19/156 de la Universidad de Málaga.

REFERENCIAS

- Bishop, J.L. & Verleger, M.A. (2013): The flipped classroom: A survey of the research. In ASEE National Conference Proceedings, Atlanta, GA, 1-18.
- Mareca, M.P. & Bordel, B. (2019): The educative model is changing: Toward a student participative learning framework 3.0—Editing Wikipedia in the higher education. *Univers. Access Inf. Soc.*, **18**, 689-701.
- O’Flaherty, J. & Phillips, C. (2015): The use of flipped classrooms in higher education: a scoping review. *Internet High. Educ.*, **25**, 85-95. DOI: 10.1016/j.i.heduc.2015.02.002.
- Rojas-de-Gracia, M.M. & Alarcón-Urbistondo, P. (2021): The Methodological Context in Higher Education. In *Handbook of Research on Barriers for Teaching 21st-Century Competencies and the Impact of Digitalization*. IGI Global, Pennsylvania, 15-36.
- Rothman, D. (2016): A tsunami of learners called Generation Z. Retrieved from: http://www.mdle.net/Journal/A_Tsunami_of_Learners_Called_Generation_Z.pdf. [consulta: 22 abril 2022].
- Senties Santos, M.E., Pérez Prieto, S., Fernández Arrazola, Z.L. (2021): Inverted classroom, the act that changes the roles in the teaching-learning process; and whose staging accelerated the covid. En *Proceeding of International, Technology, Education and development Conference-2021 (INTED2021 Conference)*. IATED, Valencia, Spain, 11168-11173.
- Sulaiman, N.A. (2018): Implementing Blended Learning and Flipped Learning models in the University Classroom: a case study. *Teach. Engl. Technol.*, **18**, 34-47.

Geoquímica del drenaje ácido de minas en La Preciosa II (Peñaflor, Sevilla). Estudio preliminar.

Antonio Romero Baena (*), Manuel Arrayas, María González, Joaquín Delgado, Cinta Barba-Brioso, Adolfo Miras Ruiz, Domingo Martín, Paloma Campos, Isabel González

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

* corresponding author: aromero@us.es

Palabras Clave: Escombreras, Depósitos ocre, Schwertmannita, Eflorescencias de sulfato, Elementos traza. **Key Words:** Waste dumps, Ochreous deposits, Schwertmannite, Sulphate efflorescences, Trace elements.

INTRODUCCIÓN

El municipio de Peñaflor se encuentra en la comarca de la Vega Alta del Guadalquivir, en el extremo Este de la provincia de Sevilla. Junto a él se sitúa la mina La Preciosa II, un yacimiento de pirita cobriza y calcopirita con una ley media del 3 % en Cu que se explotó hasta mediados del siglo XX. La mineralización se encuentra encajada en micaesquistos y gneises cuarcíticos del Proterozoico superior (Unidad de Lora, Zona de Ossa Morena), sobre los que se sitúan los materiales neógenos de la Cuenca del Guadalquivir (calcarenitas y margas). La explotación del yacimiento generó importantes residuos mineros acumulados en escombreras que ocupan unas 10 ha. de terreno. Los lixiviados de las escombreras, que pueden llegar a $\text{pH} < 1$, son recogidos por un arroyo principal que desemboca en el río Guadalquivir, a un km aguas abajo. Recientemente, una parte de las escombreras se han cubierto con residuos de la construcción y materiales del entorno (incluyendo rocas carbonatadas) y sobre ellas se han cultivado cítricos, pero siguen observándose lixiviados de aguas ácidas. En este trabajo se presenta un estudio preliminar de la mineralogía y geoquímica de las escombreras, aguas ácidas y depósitos ocre como base para una futura recuperación.

MATERIAL Y METODOLOGÍA

Se han tomado varias muestras de los residuos mineros, suelos de escombreras, y eflorescencias de sulfatos. Además, se han tomado varias muestras de los lixiviados de las escombreras y del arroyo contaminado (en septiembre y febrero), incluyendo zonas aguas arriba de la mina y cerca de la desembocadura del río Guadalquivir. Las muestras se filtraron y se trataron in situ para los distintos análisis y se preservaron en frío. El pH, potencial redox, temperatura, conductividad y oxígeno disuelto se midieron in situ en los puntos de muestreo. Finalmente, en algunos de los puntos del arroyo principal se tomaron muestras de los sedimentos ocre. En las muestras de agua se analizaron elementos mayoritarios y traza por espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP-OES). El análisis químico de las muestras sólidas se realizó por fluorescencia de rayos-X (FRX) en pastillas prensadas, y el análisis mineralógico se realizó por difracción de rayos-X (DRX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de residuos mineros y escombreras contienen pirita, cuarzo, magnetita y otros minerales como micas o anfíbol. También presentan minerales secundarios como jarosita y yeso, a veces en concentraciones importantes ($> 10\%$) y en alguna muestra hay trazas de calcita. La ausencia de este mineral y la presencia de yeso sugieren que la calcita presente en las escombreras se ha disuelto totalmente agotándose su potencial neutralizante. Los suelos que cubren las escombreras están formados por cuarzo, calcita, feldespato, illita y trazas de yeso. Las eflorescencias de tono amarillento están formadas por magnesio-copiapita y szomolnokita, con trazas de pickeringita, mientras que las de color blanco son casi exclusivamente de hexahidrita.

Desde el punto de vista químico los residuos presentan altos contenidos en Cu (hasta 0,7 %), Pb (hasta 0,8 %), Zn (hasta 0,2 %) y Ag (hasta 50 mg/kg), lo que podría ser inclusive explotable. Los mayores contenidos en Pb se encuentran en las muestras de escombreras con jarosita, lo que destaca el papel de esta fase en la retención del Pb. La muestra de eflorescencia rica en magnesio-copiapita y szomolnokita también presenta elevadas concentraciones de Cu y Zn (hasta 0,8 %), en cambio, en la muestra de hexahidrita los contenidos en elementos traza son muy bajos.

La muestra del arroyo aguas arriba de la mina tiene pH 7 y no contiene concentraciones significativas de elementos traza. En cambio, los lixiviados de las escombreras presentan valores de pH muy ácidos (hasta 1,1) y elevadas concentraciones en Fe (hasta 81 g/L), SO_4^{2-} (hasta 98 g/L), Cu (hasta 1,5 g/L) y Zn (hasta 3,5 g/L). En el arroyo principal, el pH varía entre 2,4 y 3,0, manteniéndose con pocas variaciones aguas abajo. En cambio, sí se observa una disminución en la conductividad (8,0-5,8 mS/cm) y los contenidos en elementos en este arroyo (por ejemplo, Fe: 2283-180 mg/L; Cu: 36-4 mg/L; Zn: 91-7 mg/L). En las muestras de febrero el contenido en elementos traza fue inferior al observado en septiembre, posiblemente porque se tomaron tras unos días de lluvia.

Los precipitados ocreos están formados principalmente por goethita, jarosita y yeso. En algunas muestras se observa claramente la presencia de schwertmannita, así como ferrihidrita de 6 líneas, esta última principalmente hacia la desembocadura del arroyo. También se observan minerales heredados como cuarzo, magnetita o pirita, y en los sedimentos del fondo se observan capas de lodos mineros, lo que puede afectar a la geoquímica del arroyo.

El contenido en elementos traza retenidos en los depósitos ocreos es alto, con valores medios de 1500 mg/kg de Cu o 2100 mg/kg de Zn. No se han observado correlaciones significativas entre el contenido en metales, la localización en el arroyo o la mineralogía.

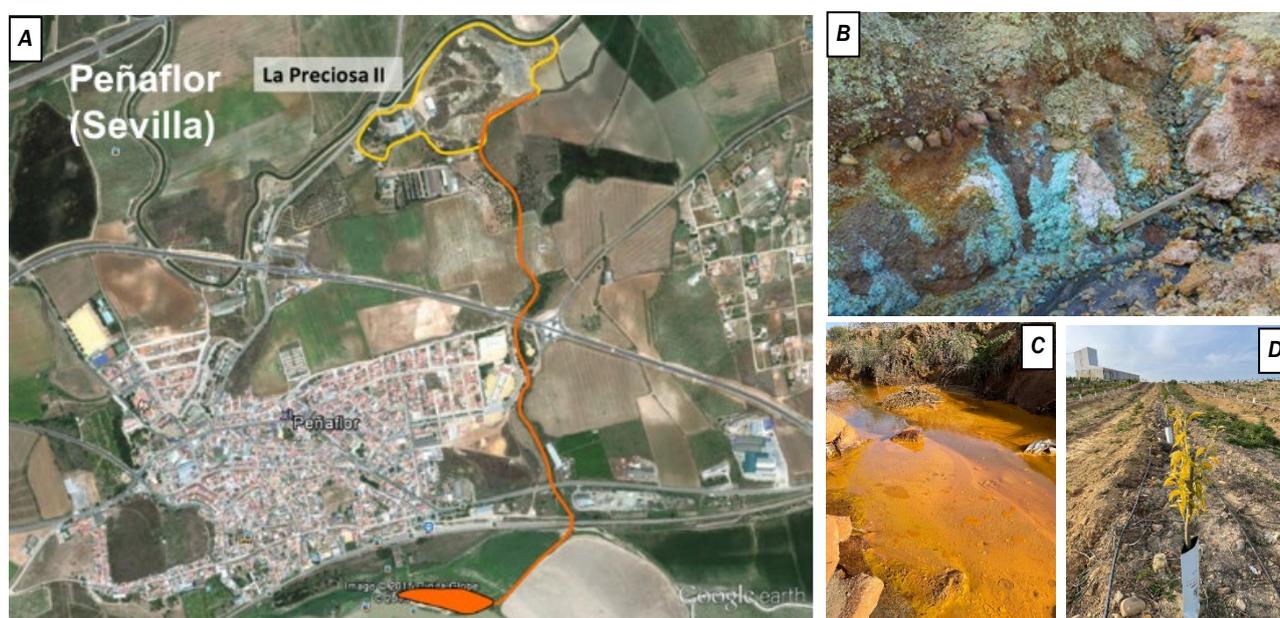


Fig 1. A.-Localización de La Preciosa II en Peñaflor. B.-Lixiviados de las escombreras antes de la restauración. C.-Depósitos ocreos en el arroyo principal. D.-Cítricos cultivados después de la restauración.

CONCLUSIONES

Aunque las escombreras de la mina están parcialmente cubiertas con materiales carbonatados, siguen lixiviando aguas extremadamente ácidas, que cerca de la desembocadura en el río Guadalquivir todavía mantienen valores de pH de 2-3 y con elevadas concentraciones en metales pesados. Aunque los suelos cultivados no están contaminados superficialmente, las raíces de los cítricos pueden llegar hasta las escombreras y verse afectadas por la contaminación. La precipitación de minerales secundarios en las escombreras y en el arroyo retiene grandes cantidades de metales, atenuando la contaminación aguas abajo. Sin embargo, esta atenuación es temporal, puesto que durante periodos de lluvias los minerales secundarios pueden disolverse o erosionarse, produciendo pulsos contaminantes que pueden afectar al río Guadalquivir.

Composición y microestructura de la sílice opalina en icnofósiles del Oligoceno de Ica (SO Perú)

Antonio Romero Baena (1), Fernando Muñiz Guinea (1*), Antonio Jesús Ayala Arias (1), Samuel Ramírez-Cruzado (2), Raúl Esperante Caamaño (3), Fabián Figueroa Martínez (3)

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

(2) Department of Archaeology. Durham University, South Road Durham, DH1 3LE (United Kingdom)

(3) Geoscience Research Institute. 11060 Campus Street, Loma Linda, CA, 92350 (USA)

* corresponding author: fmuniz@us.es

Palabras Clave: Ópalo, Moganita, Icnofósil, *Gastrochaenolites*, Perú. **Key Words:** Opal, Moganite, Ichnofossil, *Gastrochaenolites*, Peru.

INTRODUCCIÓN

El ópalo es sílice amorfa hidratada $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (el agua varía entre 2 y 20 %) y sus variedades se agrupan en: no-cristalinos (ópalo-A, subdivididos en ópalo-AN o “hialita” y ópalo-AG u “ópalo precioso”) y microcristalinos (ópalo-C formado por cristobalita y ópalo-CT por cristobalita y/o tridimita). El ópalo, junto con las variedades de cuarzo y la moganita, es a menudo un agente fosilizante de material orgánico por procesos diagenéticos, es decir, por reacciones de reemplazo en las que el biomineral es sustituido por sílice bajo ciertas condiciones físico-químicas (T° , pH, etc.) y tiempo. La evolución diagenética (envejecimiento) idealizada para la sílice es: ópalo-A \rightarrow ópalo-CT/ópalo-C \rightarrow moganita \rightarrow variedades de cuarzos. En la silicificación está involucrado también el proceso de cementación, que puede ocurrir antes, durante y después del proceso de reemplazamiento. El proceso de silicificación es frecuente en restos de plantas (principalmente madera), excepcional en animales (huesos, conchas, etc.) y muy raro en icnofósiles (estructuras que reflejan el comportamiento de animales y plantas en diferentes tipos de sustratos). En este sentido, presentamos el estudio preliminar de la composición químico-mineralógica, y la microestructura de un caso extraordinario de sílice opalina fosilizante de perforaciones de bivalvos Pholadidae (icnofósil *Gastrochaenolites*). Estas estructuras de bioerosión fueron realizadas en cantos decimétricos de toba volcánica depositados en un ambiente submareal marino tras un evento tsunamítico, registrado en la base de la Formación Chilcatay (200 m de areniscas bioclásticas y lutitas diatomáceas y tufáceas) de edad Oligoceno medio-superior (área de Ullujaya, Ica, SO Perú) (Fig. 1A-C).

MATERIAL Y METODOLOGÍA

Se seleccionaron tres muestras del icnofósil *Gastrochaenolites* en las que se estudiaron el relleno externo, la concha y el relleno interno (Fig. 1D). Los análisis realizados fueron: (1) mineralógicos por microscopía óptica polarizada (MOP) para la identificación de los cristales, texturas, así como posibles aspectos heredados de las rocas a las que reemplazaron, y difracción de rayos X (DRX), que permitió diferenciar variedades polimórficas de la sílice y otros minerales de la roca reemplazada o encajante; (2) químico por fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de elementos mayoritarios y traza; y (3) se empleó la microscopía electrónica de barrido (MEB) para completar el estudio químico-mineralógico y microestructural.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las tres zonas analizadas muestran por MOP una textura fibrosa (Fig. 1E) y a veces, en el relleno interno, es apreciable además una fábrica esferulítica radial; ambos casos son característicos del ópalo-CT y/o calcedonia (variedad microcristalina de cuarzo con moganita). Precisamente, la moganita ha sido determinada por DRX en las tres zonas (reflexiones a 3,33 Å, 4,45 Å y 3,06 Å) y representa la fase intermedia de la transformación del ópalo-CT a calcedonia durante el proceso de “envejecimiento” de la sílice. Por otro lado, en el relleno externo se han podido observar algunas reflexiones pequeñas en torno a 4,02 Å, 2,83 Å y 2,45 Å, que podrían indicar la presencia de α -cristobalita. El análisis químico-mineralógico ha permitido diferenciar que: (1) el **relleno externo** es mayoritariamente sílice (84,25 %, ópalo-CT, moganita y calcedonia) con una pérdida por calcinación del 7,96 % congruente con ópalo-CT diagenético, aunque también se han identificado trazas de yeso, feldespato y enstatita; (2)

el **relleno interno** es más heterogéneo, formado en un 35,92 % por sílice (polimorfos *idem* al relleno externo) cristales de yeso, plagioclasas, enstatita y moscovita, y restos de microorganismos como briozoos y corales. Estos componentes que coexisten con la sílice diagenética se interpretan como heredados de la roca encajante (arenisca bioclástica) de los cantos de toba volcánica. Por otra parte, (3) **la concha**, inicialmente formada por calcita y/o aragonito, está silicificada (mismos polimorfos de los rellenos), lo que ha permitido preservar de forma extraordinaria la característica ornamentación externa original de los Pholadidae (Fig. 1D.1). Por último, por MEB se observa la presencia de “residuos” de lepiesferas de ópalo-CT desordenadas y masivas (Fig. 1F), tanto en el relleno externo como en el interno, así como la presencia de megacuarcos con hábito reconocible (Fig. 1G). La existencia de estos “residuos” de lepiesferas refuerzan la idea de que estos rellenos fueron una sílice opalina precursora que se ha transformado en moganita y/o calcedonia. Por otro lado, los megacuarcos observados delatan el comienzo de la fase final del envejecimiento.

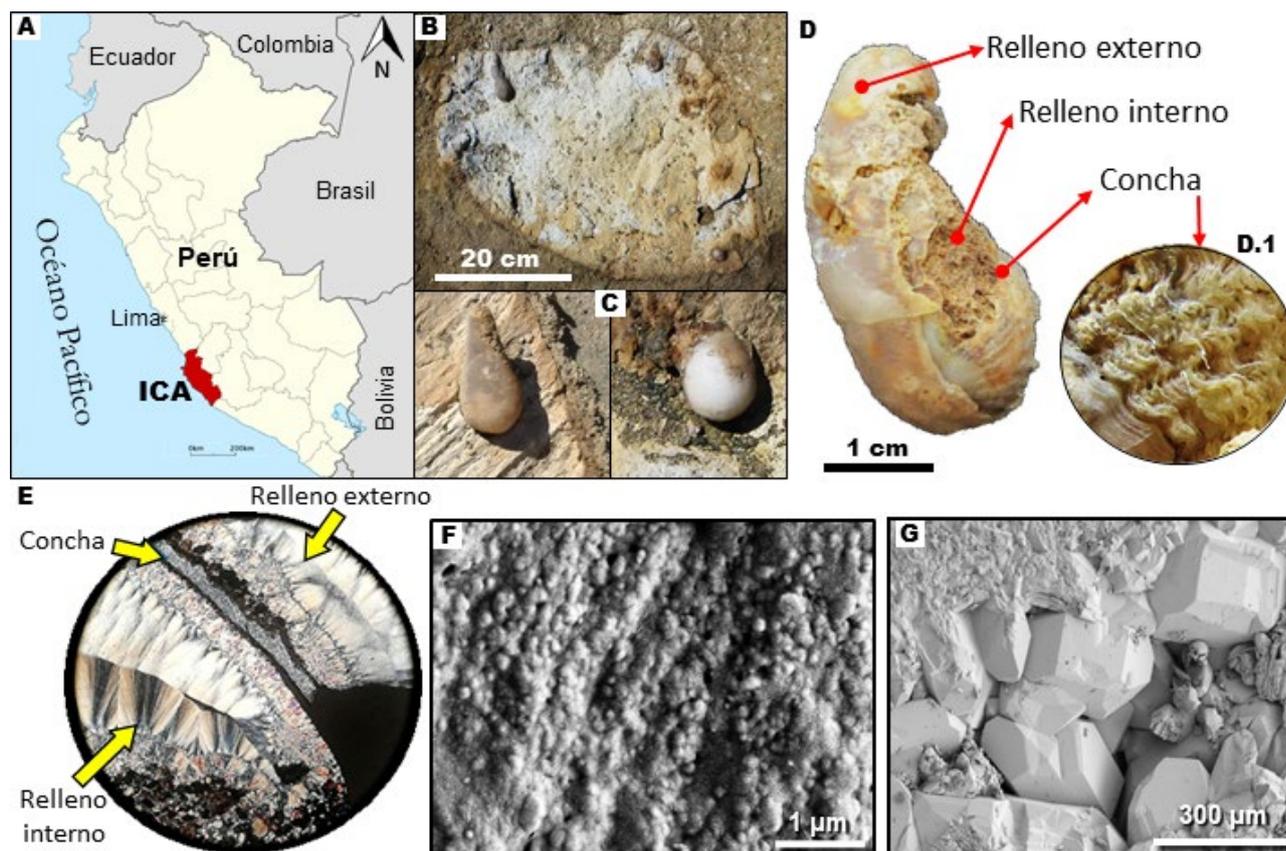


Fig 1. A. Localización geográfica de Ica (Perú). B. Sección transversal de un canto de toba volcánica bioerosionado. C. *Gastrochaenolites* silicificados. D. Ejemplar estudiado (OP3) de *Gastrochaenolites* y zonas analizadas. E. Textura fibrosa de ópalo-CT y/o calcedonia. F. “residuos” de lepiesferas de ópalo-CT en el relleno externo. G. Megacuarcos en el relleno interno.

Las perforaciones del tipo *Gastrochaenolites* realizadas en un sustrato duro tienen la peculiaridad de que una vez son enterradas con o sin las conchas del organismo productor, quedan a modo de huecos que se pueden rellenar total o parcialmente por la sedimentación, quedando finalmente expuestas a los procesos diagenéticos posenterramiento. El estudio por MOP, DRX, FRX y MEB de *Gastrochaenolites* silicificados de Ica (Perú) permite establecer preliminarmente que la silicificación ocurre en el hueco (relleno) externo por cementación y en menor medida por reemplazamiento, en la concha calcítica/aragonítica por reemplazamiento y en el hueco (relleno) interno por combinación de reemplazamiento y cementación. En las tres zonas se han reconocido indicios de ópalo-CT, moganita y calcedonia, que nos indicaría que el proceso quedó en una fase intermedia del proceso de evolución diagenética o envejecimiento de la sílice opalina, y unas pocas áreas reflejarían una incipiente fase más evolucionada por la presencia de megacuarcos. El área fuente de la sílice es la toba volcánica donde se realizaron los *Gastrochaenolites* y las diatomeas de la arenisca como roca encajante de las anteriores.

Efectos de un incendio forestal en la hidrogeoquímica de un río afectado por drenaje ácido de mina (Río Odiel, Huelva)

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

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

* corresponding author: jonatan.romero@dct.uhu.es

Palabras Clave: Contaminación minera, Variación estacional, Atenuación natural, Lavado de cenizas. **Key Words:** Mining pollution, Seasonal variations, Natural attenuation, Ashes washout.

INTRODUCCIÓN

Las cuencas de los ríos Odiel y Tinto, en la provincia de Huelva (SO España), presentan valores bajos de pH y concentraciones extremas de metales y sulfatos a lo largo de sus cursos fluviales, consecuencia del aporte contaminante de numerosos lixiviados ácidos procedentes de las explotaciones mineras de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (Cánovas et al., 2021). Las condiciones hidrogeoquímicas de estos vertidos dependen en gran medida de variaciones estacionales: los niveles de contaminación más extremos aparecen durante las primeras lluvias de otoño, resultado del lavado de sales solubles evaporíticas que suelen precipitar y acumularse en los cauces durante el verano y el arrastre de productos de oxidación de sulfuros en las áreas mineras; mientras que las concentraciones mínimas suelen darse durante los eventos de grandes crecidas por procesos de dilución (Olías et al., 2020). Sin embargo, otros factores pueden afectar estas condiciones hidrogeoquímicas. Durante agosto-septiembre de 2020 ocurrió un gran incendio forestal que afectó a la parte media de la cuenca del Odiel (unas 16.000 ha quemadas). Se realizó una campaña de muestreo para evaluar los efectos del incendio en la hidroquímica del río Odiel, antes y después de las primeras lluvias de otoño. Esta es la primera vez que se estudian las consecuencias directas de un incendio forestal en un curso de agua afectado por drenaje ácido de mina (AMD).

METODOLOGÍA

Se muestreó un punto del Odiel localizado en el Puente de los Cinco Ojos, área gravemente afectada por el incendio, a lo largo del otoño, coincidiendo con las primeras lluvias tras la época de estiaje. Diferentes parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (ORP) se midieron en campo con una sonda multiparamétrica previamente calibrada. Las muestras de agua se filtraron (filtros Millipore 0.22 μm) y acidularon (HNO_3 suprapur) inmediatamente después de tomarlas, hasta un total de 22 muestreos. Los elementos mayoritarios fueron analizados con ICP-OES. La acidez neta se calculó con el método modificado de Kirby & Cravotta (2005). Los datos de caudal se obtuvieron de la estación de aforos de Sotiel Coronada, situada aguas abajo del punto de muestreo (23 km).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A diferencia del comportamiento habitual del AMD durante el resto de años hidrológicos, en los que se observa un fuerte aumento de las concentraciones de metales disueltos y una disminución del pH tras las primeras lluvias, se registró una respuesta diferente durante los eventos de lluvia posteriores al incendio. La CE sufrió una bajada drástica, causada por un descenso en la concentración de la mayoría de elementos disueltos (Fe: de 443 a 205 mg/L; Al: de 1805 a 1059 mg/L; Sulfatos: de 22,8 a 13,3 g/L), coincidiendo con un ligero incremento del pH (Fig. 1a), a diferencia del comportamiento habitual de estas aguas con las primeras lluvias tras el estiaje. Esto podría deberse a la disolución de las cenizas acumuladas tras el incendio. Estas cenizas arrastradas durante estos eventos poseen una elevada alcalinidad, y deben haber suministrado suficiente alcalinidad al agua para atenuar la acidez (Bogush et al., 2020), neutralizando el efecto dominante de lavado de sales evaporíticas y causando la precipitación de elementos contaminantes durante las primeras lluvias de otoño. De hecho, la acidez neta desciende desde un valor inicial de 12 a 7 g/L CaCO_3 eq. Los días posteriores se observa una recuperación hacia las condiciones originales. El segundo evento de lluvia mostró una mayor disminución de las concentraciones de elementos disueltos, alcanzándose una

acidez neta de 0,36 g/L CaCO₃ eq. y una reducción en más de un 90 % para los metales principales. La CE disminuyó desde 15 hasta 1 mS/cm y el pH se incrementó hasta 4 (Fig. 1a). En este evento, el lavado de sales y probablemente de cenizas debe haber sido insignificante, puesto que la mayor parte se disolvería durante las primeras lluvias, dominando en este caso un fuerte proceso de dilución.

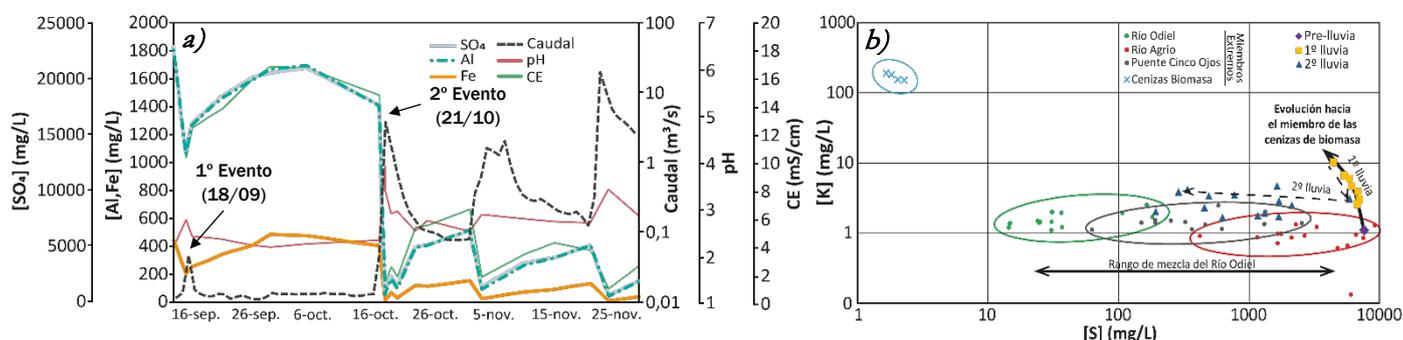


Fig 1. a) Evolución temporal del caudal, parámetros físicoquímicos y concentración de elementos mayoritarios; b) concentración de K como trazador hidroquímico de la influencia de las cenizas en el río Odiel.

Para determinar la influencia de las cenizas en el agua (Fig. 1b), se consideraron dos elementos (K y S) como trazadores hidroquímicos. Se disponen de datos geoquímicos de una serie anual del Odiel previa al fuego, representados por el Odiel antes del Río Agrio (principal vertido de la cuenca), el propio Río Agrio y el Odiel en el Puente de los Cinco Ojos (OD2), coincidiendo con el punto de muestreo del estudio. Esta serie manifiesta las condiciones del Odiel durante un año hidrológico, mostrando un rango de mezclas entre el Agrio y el Odiel, que resulta en la mezcla final de OD2. Por otro lado, se tiene la composición de cenizas de biomasa como análogo a las cenizas del incendio forestal. Se observa una primera tendencia con las primeras lluvias hacia el miembro de las cenizas de biomasa (Fig. 1b). Dado el alto contenido en K de las cenizas de incendios forestales (Bodí et al., 2014) y esta evolución inicial, contrarrestada con la tendencia normal hacia el miembro OD2 durante las segundas lluvias, se concluye que se lavaron cenizas durante las primeras lluvias tras el estiaje.

CONCLUSIONES

El lavado de cenizas tras el incendio supone un aporte de alcalinidad suficiente para atenuar el proceso de lavado de sales y sus implicaciones que, aun ocurriendo, evita el incremento habitual en las concentraciones de metales y acidez del río. Los resultados de este estudio arrojan luz sobre la respuesta de los ríos ante determinados efectos del cambio climático, ya que los modelos climáticos predicen un aumento del número de incendios forestales, especialmente en los climas mediterráneos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto AIHODIEL (PYC20 RE 032 UHU) dentro de la Convocatoria 2020 de ayudas para la realización de proyectos de interés colaborativo en el ámbito de los ecosistemas de innovación cofinanciadas por el Programa Operativo FEDER en ANDALUCÍA para el periodo 2014-2020.

REFERENCIAS

- Bodí, M.B., Martín, D.A., Balfour, V.N., Santín, C., Doerr, S.H., Pereira, P., ..., Mataix-Solera, J. (2014): Wildland fire ash: production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. *Earth-Science Reviews*, **130**, 103-127.
- Bogush, A.A., Dabu, C., Tikhova, V.D., Kim, J.K., Campos, L.C. (2020): Biomass ashes for acid mine drainage remediation. *Waste and Biomass Valorization*, **11**, 4977-4989.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., Olías, M., Nieto, J.M., Pérez-López, R. (2021): Metal(loid) release from sulfide-rich wastes to the environment: the case of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **20**, 100240.
- Kirby, C.S. & Cravotta III, C.A. (2005): Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Appl. Geochem.* **20**, 1920-1940.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., Nieto, J.M. (2020): The evolution of pollutant concentrations in a river severely affected by acid mine drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals*, **10**, 598.

Estudio comparativo de materiales cementantes a base de CaO/MgO-SiO₂

Encarnación Ruiz-Agudo (1*), Alejandro Cabello-González (1), Sarah Bonilla-Correa (1), Cristina Benavides-Reyes (2), Miguel Burgos-Ruiz (1)

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

(2) Departamento de Estomatología. Facultad de Odontología, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: encaruiz@ugr.es

Palabras Clave: M-S-H, Cemento, C-S-H, Aglutinante. **Key Words:** M-S-H, Cement, C-S-H, Binder.

INTRODUCCIÓN

En la última década se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre la utilidad potencial del sistema MgO-SiO₂ en la preparación de cementos (p.ej. Zhang et al., 2011). En este sistema, los silicatos de magnesio hidratados (M-S-H) actúan como material aglutinante. Estos materiales son poco cristalinos, y están formados por la reacción entre el MgO y una fuente de sílice reactiva, presentando características aglutinantes similares a las del silicato de calcio hidratado (C-S-H), formado en la reacción puzolánica de materiales cementantes con hidróxido de calcio. El MgO necesario para un sistema aglutinante de este tipo suele obtenerse a partir de la calcinación de magnesita (MgCO₃) en un rango de temperaturas de 700-1000 °C (Allan Nye et al., 2021). Si se quiere utilizar el aglutinante MgO-SiO₂ a gran escala y como posible sustituto del cemento Portland, es esencial buscar fuentes alternativas de óxido de magnesio. El uso de productos de desecho como aglutinantes en morteros puede contribuir a reducir la producción de cemento Portland y, por tanto, las emisiones de CO₂ asociadas a dicho proceso, además de resolver otro problema ambiental como es la acumulación de residuos industriales. En este estudio, se evalúa la eficacia de la periclasa obtenida como subproducto en la industria cerámica y de cenizas volantes de una planta hidrotermal para producir un sistema aglutinante MgO-SiO₂, y se compara con las de un aglutinante CaO-SiO₂ preparado con las mismas cenizas y cal viva comercial. Se han determinado las principales características y propiedades mineralógicas y mecánicas de estos aglutinantes mediante una serie de técnicas que incluyen SEM, XRD, FTIR, TG-DSC y medidas de resistencia a la compresión y flexión.

METODOLOGÍA

Se prepararon probetas de los aglutinantes estudiados utilizando tubos de polietileno de 2,5 mL con unas dimensiones de 31,5 mm de altura y 14 mm de diámetro. La relación óxido:ceniza empleada fue de 1:1 en peso, mientras que la relación agua-aglomerante se ajustó para conseguir una consistencia similar en ambas pastas (CaO vs MgO). Los materiales se dejaron endurecer durante 48 h y fueron desmoldados tras este período, dejándose a partir de entonces curar en una cámara de humedad y temperatura controlada (25 °C y 60 % HR). La mineralogía y textura de las muestras se determinó mediante difracción de rayos X (DRX), espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC). La resistencia a la tensión y compresión fue determinada con una prensa Instron 3345 (Instron Co., Canton, MA). Se utilizó una carga de 5000 N a una velocidad de 1 mm/min para las medidas de resistencia a la flexión, mientras que la resistencia a la compresión fue medida con una carga de 5000 N a una velocidad de 3 mm/min. Todos estos análisis se realizaron tras 1, 2, 3 y 4 semanas de preparación de las probetas. En este resumen se presentan únicamente los resultados de la primera semana de curado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para conseguir una consistencia similar en los dos tipos de pastas estudiados, fue necesaria una mayor relación agua-aglomerante en el caso de las pastas preparadas con CaO (1 y 0,3 para el caso del CaO y el MgO, respectivamente). Los análisis mediante DRX mostraron que la composición inicial de las cenizas incluye cuarzo y aluminosilicatos fundamentalmente como fases cristalinas y, posiblemente, sílice amorfa, como muestran las imágenes de SEM y los análisis de EDX, con abundantes partículas esféricas con Si como elemento mayoritario. De hecho, análisis químicos de estas mismas cenizas realizados por otros investigadores (Saenz et al., 2019) indican que los principales

componentes de las cenizas son SiO_2 y Al_2O_3 . La periclusa de partida es prácticamente pura según los análisis de DRX, mientras que la cal utilizada contiene pequeñas cantidades de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tras una semana de la preparación de las pastas, los cementos a base de CaO están compuestos por cuarzo, portlandita y calcita como fases mayoritarias. Además de los picos correspondientes a estas fases mayoritarias, se observaron pequeñas bandas pobremente definidas y de baja intensidad a $\sim 49,7$ - $50,5$ °C y 67 - 68 °C, que podrían corresponder al C-S-H. El análisis mediante FTIR confirmó la presencia de portlandita y calcita, con bandas a 3650 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} y 872 cm^{-1} . También se observó una amplia banda entre 890 - 1225 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los enlaces Si-O, tanto del cuarzo y sílice amorfa presentes inicialmente en las cenizas como de las posibles fases de C-S-H neoformadas. El análisis mediante TG-DSC mostró un porcentaje de carbonatación del 36,8 %.

En el caso de los cementos a base de MgO , las fases mayoritarias determinadas mediante XRD fueron cuarzo y periclusa, así como trazas de CaCO_3 (un 8 %, según el análisis mediante TG-DSC). El espectro de FTIR mostró una banda pequeña a ~ 3700 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de los enlaces O-H, lo que indica la presencia de brucita (2,2 %, según el análisis mediante TG-DSC), no detectada mediante DRX debido posiblemente a su baja concentración en la muestra a estos tiempos cortos de curado. De nuevo, en el espectro de FTIR la banda intensa y poco definida en la región entre ~ 1250 - 890 cm^{-1} está asociada a las vibraciones Si-O-Si, y la presencia de bandas a ~ 1400 cm^{-1} y 870 cm^{-1} confirma la presencia de carbonato.

Las imágenes de FESEM mostraron evidentes signos de disolución en las partículas esféricas de sílice amorfa, tanto en el caso de los cementos a base de CaO como en los cementos a base de MgO . Asimismo, el caso de los cementos a base de CaO se observaron cristales hexagonales de tamaño micrométrico de portlandita junto con agregados de nanopartículas muy posiblemente también de portlandita y calcita. En el caso de los cementos a base de MgO , además de las partículas esféricas de cenizas anteriormente mencionadas, se observaron cristales de MgO de 50 - 100 μm de tamaño con signos de disolución, junto con agregados de nanopartículas que recubren estas partículas de mayor tamaño, correspondientes muy posiblemente a brucita.

Tras la primera semana de curado, los dos tipos de probetas alcanzaron valores similares de resistencia a la flexión ($0,08 \pm 0,02$ y $0,07 \pm 0,01$ MPa para los aglutinantes a base de CaO y MgO , respectivamente). La resistencia a la compresión fue, sin embargo, ligeramente superior (aunque comparable) en el caso de las probetas preparadas a partir de CaO ($0,27 \pm 0,09$ y $0,17 \pm 0,06$ MPa para los aglutinantes a base de CaO y MgO , respectivamente).

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares de este estudio demuestran la reactividad de los materiales estudiados (periclusa y cenizas volantes) y, por tanto, el potencial para su empleo como aglutinantes, consiguiendo propiedades y características similares a las obtenidas con una fuente de calcio en los primeros días de curado. Este estudio se está completando con el análisis de la evolución mineralógica y de las propiedades mecánicas hasta los 28 días para confirmar la presencia de silicatos hidratados de calcio y magnesio a tiempos más largos de reacción, así como con análisis de la textura y distribución del sistema poroso utilizando microtomografía computerizada de rayos X.

REFERENCIAS

- Allan Nye, S., Vineet, S., Christopher, O., Barnaby, S. Chris, C. (2021): Use Of Olivine For The Production Of MgOSiO_2 Binders. *Front. Built Environ.*, **7**, 640243. DOI: 10.3389/fbuil.2021.640243.
- Zhang, T., Cheeseman, C. R., Vandeperre, L. J. (2011): Development of Low pH Cement Systems Forming Magnesium Silicate Hydrate (M-S-H). *Cem. Concr. Res.*, **41**, 439–442. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.01.016.
- Saenz, N., Sebastian, E., Cultrone, G. (2019): Analysis of tempered bricks: from raw material and additives to fired bricks for use in construction and heritage conservation. *Eur. J. Mineral.*, **31**, 301–312. DOI: 10.1127/ejm/2019/0031-2832.

¿Qué son los nuevos materiales denominados en inglés “MXenes conductive clays”? su relación con los minerales de la arcilla

Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (España)
eduardo@icmm.csic.es

Palabras Clave: MXenos, Arcillas conductoras, Sólidos 2D. **Key Words:** MXenes, Conductive clays, 2D solids.

RESUMEN

Ciertas publicaciones recientes en inglés están empleando de manera creciente la terminología *conductive clays* (“arcillas conductoras”) refiriéndose a compuestos denominados *MXenes* (en español MXenos), aunque la comunidad científica dedicada al estudio de las arcillas permanece en general ajena a estos materiales emergentes. Trataremos en esta comunicación de informar y discutir acerca de la naturaleza de este tipo de sólidos, así como sobre su relación con los minerales de la arcilla, considerando sus analogías estructurales, propiedades más destacadas y aplicaciones avanzadas. Los MXenos, descubiertos hace aproximadamente una década (Naguib et al., 2011) son una amplia familia de sólidos de estructura laminar, que por sus excepcionales propiedades físico-químicas son muy interesantes para diversas aplicaciones tecnológicas y que sin duda van a constituir un marcado avance en el campo de los materiales funcionales (Naguib et al., 2011; Anasori et al., 2017; Anasori & Gogotsi, 2019; Wyatt et al., 2021).

Los MXenos son también conocidos como *conductive clays* por mostrar cierta semejanza con algunos minerales de la arcilla. Pero esta nomenclatura aludiendo a “arcillas conductoras” no guarda ninguna relación con aquellos filosilicatos del tipo de las esmectitas dotados de conductividad eléctrica tras la incorporación de componentes específicos, como nanopartículas electroactivas o polímeros conductores (Ruiz-Hitzky & Aranda., 1990; Ruiz-Hitzky et al., 2016; Darder et al., 2017). Más bien el “apodo” que reciben los MXenos se atribuye a su similitud con algunos minerales de la arcilla, ya que son sólidos microcristalinos laminares (Fig. 1), dotados de propiedades de intercalación, capacidad de exfoliación y que pueden deslaminarse formando sistemas coloidales acuosos estables.

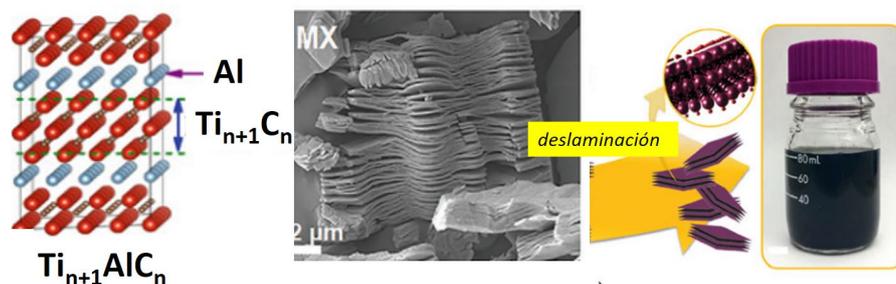


Fig 1. Esquema estructural de una fase MAX de fórmula Ti_3AlC_2 (izquierda); imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (centro) de un MXeno generado por extracción del Al de MAX mediante tratamiento con HF, que da lugar a una suspensión coloidal estable por deslaminación (derecha) (Anasori & Gogotsi, 2019; Li et al., 2022)

Hay que destacar que los MXenos tienen la interesantísima propiedad de que, al igual que los metales o el grafeno, son muy buenos conductores electrónicos aun presentando un claro carácter hidrofílico en estrecha similitud a las arcillas. Es sabido que esta capacidad de mostrar simultáneamente conductividad eléctrica e hidrofilia es una característica muy infrecuente en sólidos inorgánicos de naturaleza coloidal. Otros sólidos de estructura 2D ya ampliamente estudiados, como ciertos óxidos y calcogenuros de metales de transición, poseen también propiedades de intercalación como las esmectitas y vermiculitas, presentando una conductividad eléctrica moderada, típica de los semiconductores.

Con una composición química absolutamente diferente a la de las arcillas, los MXenos provienen de carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición de fórmula general $M_{n+1}AX_n$ con $n = 1-3$ (denominadas fases MAX) donde “M” representa un metal de transición, típicamente de las columnas 3 y 7 de la tabla periódica, como por ejemplo los elementos Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, etc; “A” pertenece a elementos del 13 a 16 (ejemplos: Al, Ga, Si, Ge,...), y “X” es carbono y/o nitrógeno. Los MXenos se sintetizan extrayendo selectivamente las capas de los elementos “A” de las fases MAX, en general mediante tratamientos con HF en medio acuoso o con una mezcla de LiF en HCl diluido, generando los compuestos de fórmula general $M_{n+1}X_n$. Finalmente, especies OH, O o incluso F (insertado por el tratamiento con HF) constituyen las terminaciones superficiales que inducen las propiedades hidrofílicas de los MXenos (Anasori & Gogotsi, 2019).

La elevada conductividad eléctrica junto a sus características como coloides en medio acuoso abren perspectivas muy atractivas para el estudio fundamental y tecnológico de los MXenos. Hasta el presente se han propuesto aplicaciones muy diversas, desde adsorbentes y catalizadores muy potentes y selectivos hasta componentes de almacenamiento de energía, sensores o materiales bioactivos (Anasori et al., 2017).

En esta comunicación se establece una comparación de los MXenos con los minerales de la arcilla y se describen aspectos relacionados con su síntesis, propiedades físicas y químicas, así como algunas de sus aplicaciones, incluyendo resultados muy recientes basados en la propia experiencia del autor en este tema, con ejemplos que ilustran su comportamiento como superadsorbentes, materiales hemostáticos antimicrobianos y sensores piezoeléctricos basados en nanocomposites MXenos-carbono (Wu et al., 2021; Li et al., 2022).

Podría concluirse que la terminología recientemente observada en publicaciones sobre MXenos no parece acertada en cuanto a englobar la palabra “arcilla”, pero es cierto que guarda estrecha relación con estos minerales. En efecto, este tipo de filosilicatos puede considerarse como un modelo de estudio de otros sólidos laminares de muy variada composición química, pero que tienen en común la capacidad de intercalación, exfoliación y formación de sistemas coloidales de manera similar a los minerales de la arcilla. Por lo tanto, el conocimiento profundo, tan ampliamente logrado en la ciencia y tecnología de arcillas, puede ser de enorme utilidad para desarrollar un avance rápido en la investigación sobre MXenos y materiales relacionados.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación al proyecto PID2019-105479RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

REFERENCIAS

- Anasori, B. & Gogotsi, Y. (2019): 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Structure, Properties and Applications. Springer Nature Switzerland. 534 p.
- , Lukatskaya, M.R., Gogotsi, Y. (2017): 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Rev. Mater.*, **2**, 16098. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.98.
- Darder, M., Aranda, P., Ruiz-García, C., Fernandes, F., Ruiz-Hitzky, E. (2017): The meeting point of carbonaceous materials and clays: toward a new generation of functional composites. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 7394-7405. DOI: 10.1002/adfm.201704323.
- Li, S., Gu, B., Li, X., Tang, S., Zheng, L., Ruiz-Hitzky, E., Sun, Z., Xu, C., Wang, X. (2022): MXene-enhanced Chitin Composite Sponges with Antibacterial and Hemostatic Activity for Wound Healing. *Adv. Healthc. Mater.*, 2102367. DOI: 10.1002/adhm.202102367.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. (2011): Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, **23**, 4248-4253. DOI: 10.1002/adma.201102306.
- Ruiz-Hitzky, E. & Aranda, P. (1990): Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates. *Adv. Mater.*, **2**, 545-547. DOI: 10.1002/adma.19900021108.
- Wu, Z., Deng, W., Tang, S., Ruiz-Hitzky, E., Luo, J., Wang, X. (2021): Pod-inspired MXene/porous carbon microspheres with ultrahigh adsorption capacity towards crystal violet. *Chem. Eng. J.*, **426**, 130776. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130776
- Wyatt, B.C., Nemani, S.K., Desai, K., Kaur, H., Zhang, B., Anasori, B. (2021): High-temperature stability and phase transformations of titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene. *J. Phys. Condens. Matter.*, **33**, 224002. DOI: 10.1088/1361-648X/abe793.

Nanocellulose-sepiolite bionanocomposite foams for oil adsorption applications

Amaret Sanguanwong (1,2), Adrian E. Flood (1), Makoto Ogawa (1), Raquel Martín-Sampedro (2), Margarita Darder (2), Bernd Wicklein (2), Pilar Aranda (2*), Eduardo Ruiz-Hitzky (2)

(1) School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Wangchan, Rayong 21210 (Thailand)

(2) Materials Science Institute of Madrid (ICMM-CSIC). C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (Spain)

* corresponding author: pilar.aranda@csic.es

Palabras Clave: Sepiolita, Nanocelulosa, Bionanocomposites, Espumas hidrófobas. **Key Words:** Sepiolite, Nanocellulose, Bionanocomposites, Hydrophobic foams.

INTRODUCTION

Clay minerals, and especially sepiolite, has shown interesting properties for adsorption of different type of oils, being frequently employed as bleaching earths in the purification of oils. Bionanocomposites based on the combination of clays and biopolymers are attracting growing interest as adsorbent of pollutants in water (Alcântara & Darder, 2018; Orta et al., 2020). However, as these systems are often very hydrophilic, they have been rarely used in the removal of hydrophobic pollutants. For instance, oil spills are common and very often severe disasters in marine environments. In this context, we intended to develop bionanocomposite systems for removal of oils. In a previous work (González del Campo et al., 2018) we have observed that bionanocomposite films based on the combination of cellulose nanofibers (CNF) and sepiolite, both hydrophilic, could incorporate certain hydrophobic character. Thus, we now explore the preparation of CNF-sepiolite hydrophobic bionanocomposite foams using various approaches with the aim to produce efficient adsorbents for the removal of oil in water (Sanguanwong et al., 2021).

EXPERIMENTAL

Sepiolite (SEP) from Vallecas-Vicálvaro (Spain) of rheological grade, Pangel® S9 product, was supplied by Tolsa S.A. Cellulose nanofibers were obtained by treatment of a bleached eucalyptus Kraft pulp (obtained from La Montañanesa, Spain) with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO-mediated oxidation process) that, after subsequent washing and filtering, was passed twice through a microfluidizer (Microfluidics, M-110 P) to reach the formation of a CNF hydrogel. Foams were produced from pure CNF and CNF mixed with SEP (10–50% w/w) water dispersions with a 0.5% w/v total solid content, homogenized using high-shear stirring (IKA, Ultra-Turrax T25) and ultrasound irradiation (SONICS, Vibra Cell VCX 750) poured in molds and submitted to a freeze-drying process, either in one step (normal freezing at -18 °C or directional using liquid nitrogen) or in a two-step process. This last method (refreezing) implies a first directional freezing using liquid nitrogen, a thawed step at room temperature for 12 h before a second normal freezing step. The final foams were silanized by placing them in a capped glassware where an atmosphere of methyltrimethoxysilane (MTMS, Sigma-Aldrich) is created by heating at 70 °C for 1 day to complete the reaction.

SEM, gas pycnometry and mercury intrusion porosimetry were used to determine textural properties, density and pore size distribution. Hydrophobicity of the foams was analyzed by water contact angle measurements. MTMS modification was confirmed by FTIR. The stability and mechanical properties were determined from thermogravimetric analysis (TGA) and compressive strength tests. The oil sorption capacity of the foams was determined by means of the modified ASTM F726–12 standard, using olive oil and motor oil as adsorbates.

RESULTS

CNF-SEP foams prepared with different SEP contents (0–50% w/w) using the normal freezing method without silanization show that the SEP content did not have a strong effect on the mechanical properties of the foam, being the optimum for a content of 20% w/w SEP. After compression at a strain of 50%, the foams were able to recover 90% of their initial height (Fig. 1) but this behavior is different in consecutive compression tests due to the partial

damage of the cellular structure. After silanization with MTMS the foams become water-repellent showing an average contact angle of $121 \pm 3^\circ$ and $128 \pm 5^\circ$ for pure CNF and CNF-SEP (20%), respectively.

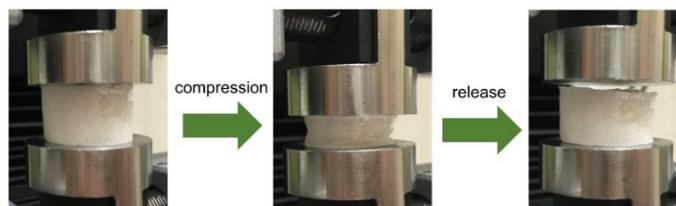


Fig 1. Photographs of CNF-SEP (20%) foams after compression at a 50% strain and release of the applied strain.

CNF-SEP foams prepared by the refreezing method and very low CNF contents could not be successfully prepared, an appropriate ratio of SEP content $\leq 20\%$ being necessary to stabilize the required organization of the network. The combination of directional freezing and normal freezing results in an open channel porous structure through the axial direction of the refrozen sample that contrast with the small pore size observed when only applied directional freezing sample or the random porous structure produced in the normal freezing method. The presence of sepiolite improves the compressive modulus in the axial direction of the CNF foams prepared using the normal and directional freezing methods. The modulus of the refreezing samples was between those of the normal freezing and directional freezing samples for both pure CNF and CNF-SEP (20%) foams, probably because the orientation in refreezing samples results from the combination of the orientation of fibers caused by both type of freezing steps. Anyway, the modulus is still greater than that of the normal freezing foams and it is possible to recover 90% of their initial height after eight compression cycles applying a 50% strain. Though the three MTMS-modified CNF-SEP (20%) foams reach similar final oil adsorption values (≈ 138 g/g), their different porous structure leads to different oil sorption rates, with refreezing foams requiring only 5 min to reach their sorption capacity in contrast to 30 min and 10 min for the directional and normal freezing foams, respectively. Due to the elastic properties of the foams even after the oil sorption, 75% of the initial height can be recovered by compression.

CONCLUDING REMARKS

It is possible to produce CNF-sepiolite bionanocomposite foams of diverse characteristics by applying different freeze-drying methodologies. After silanization with MTMS the foams become hydrophobic and can be satisfactorily used for adsorption of oils, with the possibility of recovering it just by compression of the foam. The satisfactory results open way to explore the use of other cellulosic materials to produce suitable bionanocomposite foams for oil sorption applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support from the Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), the MAT2015-71117-R (AEI, Spain and FEDER, EU), PID2019-105479RB-I00 & PID2019-107022RJ-I00 (AEI, Spain) projects, and the IJCI-2016-28403 contract (“Juan de la Cierva-Incorporación” Program, MINECO, Spain), is kindly acknowledged.

REFERENCES

- Alcántara, A.C.S. & Darder, M. (2018): Building up functional bionanocomposites from the assembly of clays and biopolymers. *Chem. Rec.*, **18**, 696–712. DOI: 10.1002/tcr.201700076.
- González del Campo, M.M., Darder, M., Aranda, P., Akkari, M., Huttel, Y., Mayoral, A., Bettini, J., Ruiz-Hitzky, E., (2018): Functional hybrid nanopaper by assembling nanofibers of cellulose and sepiolite. *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1703048. DOI: 10.1002/adfm.201703048.
- Orta, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Medina-Carrasco, S., Alonso, E. (2020): Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. *Appl. Clay Sci.*, **198**, 105838. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105838.
- Sanguanwong, A., Flood, A., Ogawa, M., Martín-Sampedro, R., Darder, M., Wicklein, B., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2021): Hydrophobic composite foams based on nanocellulose-sepiolite for oil sorption applications. *J. Hazard. Mater.*, **417**, 126068. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126068.

Cuantificación del contenido en esmectitas mediante espectroscopía VNIR-SWIR en mezclas binarias

Ángel Santamaría López (1*), Javier García Rivas (2), 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: a.santamaria@usal.es

Palabras Clave: Espectroscopía VNIR-SWIR, Esmectita, Cuantificación. **Key Words:** VNIR-SWIR spectroscopy, Smectite, Quantification.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas están compuestas mayoritariamente por uno o varios filosilicatos del grupo de la arcilla y diferentes proporciones de otros minerales. La identificación de los minerales arcillosos es un proceso relativamente rutinario, llevado a cabo principalmente mediante difracción de rayos-X; no así su cuantificación, que sigue resultando un reto pendiente si atendemos a los resultados dispares y siempre semicuantitativos que se obtienen a partir de diferentes metodologías (Suárez et al., 2015). La espectroscopía VNIR-SWIR permite la identificación de filosilicatos a partir de la asignación de las bandas de absorción observadas en los espectros, y que son debidas principalmente a los enlaces entre los cationes octaédricos y los hidroxilos en la capa octaédrica (e.g., Bishop et al., 2008). En este estudio se presentan resultados preliminares para determinar la capacidad de la espectroscopía VNIR-SWIR para su uso en la cuantificación de minerales de la arcilla en materiales geológicos y su aplicación para llevar a cabo cuantificaciones telemétricas.

METODOLOGÍA

Para el estudio se seleccionaron una esmectita dioctaédrica y otra trióctaédrica. Se prepararon mezclas binarias (95/5, 90/10, ..., 5/95) de cada esmectita con tres minerales: cuarzo, plagioclasa y calcita, obteniendo seis grupos con 21 muestras cada uno. La adquisición de espectros se realizó con un espectroradiómetro VNIR-SWIR ASD FieldSpec 4 High-Res. Se estudiaron tanto los espectros sin modificar como los espectros tratados mediante el método de "continuum removal". Este procesado facilitó la comparación de los rasgos de absorción más característicos entre cada uno de los espectros, considerando los siguientes parámetros geométricos: profundidad, área, anchura, anchura a mitad de altura (FWHM) y asimetría de cada rasgo de absorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los espectros sin modificar se observa que el incremento de la proporción de impureza conduce a una disminución progresiva de la reflectancia global máxima, en el caso del cuarzo y de la plagioclasa. Este "oscurecimiento" de los espectros debe relacionarse con una absorción generalizada de las diferentes longitudes de onda, no relacionada con vibraciones de enlaces específicos de la estructura del tectosilicato. Con respecto a los rasgos de absorción característicos de las esmectitas, por lo general, y como es lógico, en los espectros tras el "continuum removal" se muestra una disminución de la profundidad de los picos más importantes y del área total de los rasgos, a medida que se incrementa el contenido en la impureza. Esto se pone de manifiesto en la figura 1a, mostrando estas variaciones, para el pico a 1908 nm, de la muestra de esmectita trióctaédrica mezclada con diferentes proporciones de cuarzo. Al comparar grupos de muestras correspondientes a la esmectita trióctaédrica con la dioctaédrica se identifican diferencias en la posición y geometría de los rasgos en los rangos entre 1300-1500 nm y entre 2000-2500 nm, que son propios de los espectros característicos de ambos tipos de esmectita. En el rasgo ~1908 nm, común a ambos tipos, se ven variaciones de la profundidad del pico que describen tendencias, que se

ajustan a curvas polinómicas, prácticamente idénticas. Las variaciones de la anchura y asimetría de los rasgos, así como, su FWHM y la asimetría de esta, describen tendencias en función de las proporciones de esmectita e impureza (Fig. 1b), que no son sistemáticamente positivas o negativas en todos los grupos de muestras, sino que difieren entre sí en función del rasgo observado.

Las variaciones de estos parámetros evidencian que, el aumento del contenido en impurezas en la muestra, modifica la morfología de los rasgos de absorción característicos de las esmectitas (en general “atenuándola”). Si bien, éstos siguen siendo identificables, y sus parámetros medibles, permitiendo su comparación.

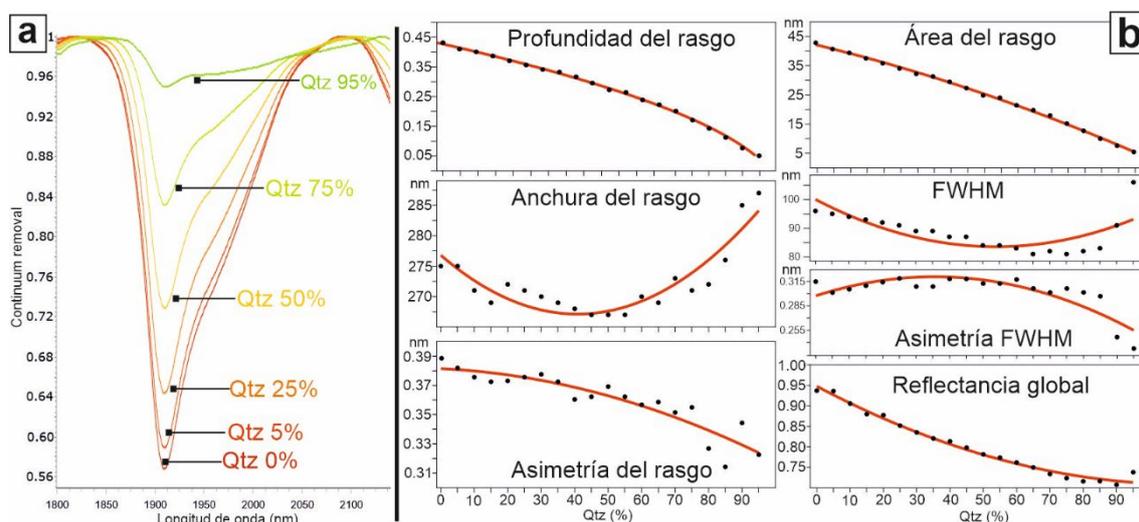


Fig 1. a. Espectros de reflectancia superpuestos de mezclas binarias de esmectita trioctaédrica + cuarzo (Qtz) en la región de 1800-2140 nm. b. Gráficos que muestran la variación de parámetros geométricos del rasgo de absorción presentado en a y la reflectancia global del espectro completo, para diferentes proporciones de cuarzo en la muestra (%).

CONCLUSIONES

La utilización de espectrometría VNIR-SWIR se presenta como una metodología adecuada para llevar a cabo cuantificaciones del contenido en esmectita de una muestra, al comprobarse que la modificación de los parámetros responde a las variaciones en la cantidad de esmectita e impureza. En este sentido, se observa que la distribución de valores de dichos parámetros frente al contenido en impureza permite el ajuste a curvas polinómicas, que posibilitarían la cuantificación de esmectita en una mezcla simple (Fig. 1b). Futuros trabajos incluyen la aplicación del método en muestras ternarias, asemejándose a las condiciones de campo, donde los minerales de la arcilla se encuentran acompañados de diversos minerales. La introducción de metodología estadística se prevé como un paso fundamental para la estimación de cantidades de esmectita en una muestra.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto SA0107P20 financiado por la Junta de Castilla y León y FEDER.

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 Miner.*, **43**, 35-54. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.1.03.
- Suárez, M., Aparicio, P., Barrenechea, J.F., Cuevas, J., Delgado, R., Fernández, A.M., Huertas, F.J., García-González, M.T., García-Romero, E., González, I., Fernández, R., León-Reina, L., López-Galindo, A., Párraga, J., Pelayo, M., Pozo, E., Pozo, M., Martín-García, J.M., Nieto, F., Sánchez-Bellón, A., Santarén, J., Ruiz, A.I., Terroso, E., Terroso, D. (2015): Preliminary results of an inter-laboratory study on quantitative phase analysis. Book of abstracts Euroclay 2015. Edimburgo, 356-357. <http://hdl.handle.net/10261/198887>.

Resultados preliminares del análisis morfotextural y geoquímico de partículas de Au del arroyo Pinalejo-Tenebrilla (El Maillo, Salamanca)

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

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Pza. de Los Caídos s/n, 37008 Salamanca (España)

* corresponding author: kelvindossantos@usal.es

Palabras Clave: Oro, Aluvial, Morfología, Geoquímica. **Key Words:** Gold, Alluvial, Morphology, Geochemistry.

INTRODUCCIÓN

La zona de estudio se sitúa en la cabecera del arroyo Pinalejo-Tenebrilla, localizada en un profundo valle de la vertiente norte de la Sierra de Francia, al sur de la provincia de Salamanca (Fig. 1A). Desde el punto de vista aurífero, es conocida por la existencia de restos de labores mineras romanas que explotaron los placeres del arroyo y un conjunto de filones de cuarzo encajados en cuarcita armoricana, mediante tres labores de interior situadas en la ladera O del valle (Sánchez-Palencia, 2014). Desde que se forma hasta que se acumula en los sedimentos, el oro sufre modificaciones tanto morfológicas como composicionales, cuyo estudio es fundamental para la aplicación en prospección de este tipo de mineralizaciones (dos Santos et al., 2020). La presencia de ambos tipos de yacimientos, en la zona de trabajo, supone un caso excepcional para la investigación de la evolución morfotextural y geoquímica de las partículas durante el transporte fluvial, puesto que puede relacionarse directamente con la distancia hasta el área fuente.

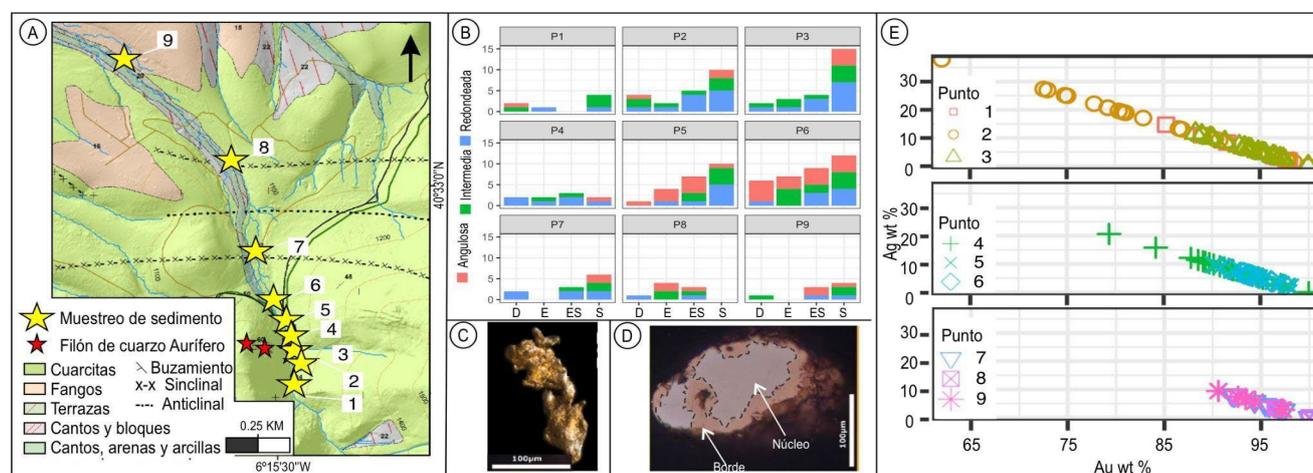


Fig 1. A) Esquema geológico de la zona donde se han representado los puntos de muestreo. B) Clasificación morfológica de las pepitas según su esfericidad y redondez (D=discoidal; E=elongada; ES=esferoidal; S=subdiscoidal). C) Ejemplo de partícula aurífera. D) Observación con microscopio en luz reflejada del interior de una partícula donde se observa una zona interna (color crema claro) y un borde enriquecido en Au (color naranja). E) Composición química del núcleo de 99 partículas de Au.

METODOLOGÍA

Se tomaron 9 muestras de 100 Kg de sedimentos a lo largo del arroyo (Fig. 1A), recuperando un total de 144 partículas de oro. Mediante una lupa binocular se obtuvieron sus tres dimensiones máximas (L: largo; A: ancho; G: grosor) y se calcularon un conjunto de parámetros (Fig. 1B) e índices que relacionan la forma y el transporte de las partículas (Barrios et al., 2015), por ejemplo: el Factor de Forma Corey ($FFC = G/\sqrt{L \cdot A}$, 0 y 1) que describe el aplanamiento de los granos con valores entre 0 (formas planares) y 1 (formas regulares) o el Índice de Aplastamiento

de Cailleux ($IAC = L+A/2*G$), que expresa de forma numérica la redistribución de masa de las partículas por martilleo y/o plegamiento, donde valores cercanos a 1 indica formas equidimensionales y valores altos, formas planares. El estudio de la composición y la textura interna de las partículas se realizó en 99 partículas, combinando su observación bajo un microscopio petrográfico de luz reflejada, con la realización de análisis químicos mediante un microscopio electrónico de barrido.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos (Tabla 1) se han diferenciado dos áreas fuente. La primera se observa por el hecho de obtener partículas de oro aguas arriba de las labores sobre filones de cuarzo. Corresponde al intervalo P1-P4, puntos donde el tamaño de las partículas disminuye y se incrementa su redondez de intermedia a redondeada. Las formas subdiscoidales predominan hasta P3, y en P4, las esféricas y subdiscoidales coexisten en proporciones similares. Los valores de FCC e IAC son similares, reflejando un aumento de partículas con morfología regular y menor transporte, sin embargo, estas se encuentran redondeadas (Fig. 1B).

Al pasar a P5, y durante P6, se incrementa el tamaño y la proporción de las partículas angulares (Fig. 1B-C) y aumenta la redondez hasta P7. En este intervalo predominan las partículas subdiscoidales y el FCC e IAC permanecen constantes. El aumento de la proporción de partículas angulares y del tamaño de P4 a P5-P7 estaría reflejando el aporte de partículas desde una segunda área fuente. Aunque lo esperable es que el aporte tenga lugar a la altura de las labores mineras sobre la mineralización primaria, estas partículas angulares pueden haberse liberado del cuarzo aguas abajo posteriormente, durante su transporte. Entre P7 y P9, el tamaño de las partículas disminuye y aumenta su redondez y cambia su esfericidad, desde morfologías esféricas angulosas en P8 a morfologías subdiscoidales intermedias en P9, tal y como evolucionan las partículas en el transporte fluvial.

	P1 (n=7)	P2 (n=21)	P3 (n=24)	P4 (n=9)	P5 (n=22)	P6 (n=34)	P7 (n=11)	P8 (n=7)	P9 (n=8)
L/G/A	0,36/0,24/0,08	0,24/0,17/0,07	0,25/0,18/0,07	0,09/0,06/0,05	0,31/0,19/0,10	0,32/0,19/0,08	0,56/0,38/0,16	0,29/0,17/0,07	0,24/0,15/0,06
E/R	S/IN	S/R	S/R	ES=S/R	S/A	S/A	S/R	ES/A	S/IN
FCC	0,27	0,36	0,35	0,65	0,45	0,40	0,40	0,36	0,36
IAC	3,88	3,17	3,31	1,66	2,72	3,36	3,12	3,78	2,95
Au	93,93	85,97	93,99	93,01	93,60	94,38	95,84	97,17	94,33

Tabla 1. Valores medios de L, G y A en mm; E=esfericidad dominante (ES=esferoidal, S=subdiscoidal); R=redondez (IN=intermedia, A=angular, R=redondeada); FCC e IAC en valores medios; Au en % en peso; n: número de partículas.

Composicionalmente, el núcleo de las partículas está formado por una aleación bimetálica con contenidos variables de Au:Ag (Fig. 1D-E; Tabla 1). El contenido en Au del núcleo entre P1 y P3 (donde se encuentran las labores mineras en filones de cuarzo) es inferior al del resto de puntos indicando que proceden de una fuente diferente situada aguas arriba, de igual manera que indican los resultados del estudio morfológico. Por otro lado, el aumento en el contenido de Au desde P4, coincide con la zona donde se refleja en el estudio morfotextural un nuevo aporte de partículas a la corriente, aguas abajo del área de labores mineras. Los contenidos de Au se acentúan en P5 y P6 y alcanzan valores de entre 94-97 % de P7 a P9.

REFERENCIAS

- Barrios, S., Merinero, R., Lozano, R., Orea, I. (2015): Morphogenesis and grain size variation of alluvial gold recovered in auriferous sediments of the Tormes Basin (Iberian Peninsula) using a simple correspondence analysis. *Mineral. Petrol.*, **109**, 679-691.
- 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 Geol. Rev.*, 103489. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103489.
- Sánchez Palencia, F.J. (2014): Minería romana en zonas interfronterizas de Castilla y León y Portugal (Asturias y NE de Lusitania), Junta de Castilla y León, Consejería de Cultura y Turismo, 242 p. ISBN: 9788469715796.

Petrografía y química de la turmalina asociada a la aplopegmatita litinífera de Alijó (Portugal)

Nora Santos-Loyola (1*), Encarnación Roda-Robles (1), Idoia Garate-Olave (1), Jon Errandonea-Martin (1), Alexandre Lima (2,3)

(1) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco, 48940, Leioa (España)

(2) Department of Geosciences. Environment and Spatial Planning, University of Porto, Porto (Portugal)

(3) Institute of Earth Sciences, Porto (Portugal)

* corresponding author: nora.santos999@gmail.com

Palabras Clave: Turmalina, Pegmatita, Barroso-Alvão, Zona Galicia-Tras-Os-Montes. **Key Words:** Tourmaline, Pegmatite, Barroso-Alvão, Galicia-Tras-Os-Montes Zone.

INTRODUCCIÓN

El campo pegmatítico de Barroso-Alvão (BA) se encuentra en la Zona de Galicia-Tras-Os-Montes (ZGTOM) cerca del límite con la Zona Centro Ibérica (ZCI) del Macizo Ibérico. En el área de BA es común la presencia de pegmatitas muy fraccionadas, ricas en $\text{Li} \pm \text{Sn}$ (Lima, 2000; Martins, 2009). El dique estudiado, la pegmatita de Alijó, es un cuerpo aplopegmatítico subvertical, de 5 a 30 m de potencia, encajado en micaesquistos, sin zonación interna y con abundancia de texturas de crecimiento direccional (bandeados y cristales “en peine”). Su mineralogía incluye cuarzo, feldespatos alcalinos y micas, como fases mayoritarias. Además, muestra altos contenidos en minerales de Li, sobre todo espodumena. Como minerales accesorios se han identificado turmalina, eucryptita, fosfatos (principalmente apatito), cookeita, óxidos de la serie columbita-tantalita y berilo.

La turmalina es un mineral accesorio común en granitos y pegmatitas, cuya presencia indica alta disponibilidad de B en el magma parental (Pesquera et al., 2013). En el caso de las pegmatitas, además de aparecer con frecuencia como mineral accesorio, la turmalina puede presentarse también en su roca encajante. Al igual que ocurre con otros minerales, tales como feldespatos y micas, el estudio petrográfico y composicional de la turmalina puede contribuir al establecimiento del grado de evolución y fraccionamiento de las pegmatitas, así como al conocimiento de su historia de cristalización (Roda-Robles et al., 2004). Con tales objetivos, en este trabajo se presenta la caracterización textural y química de la turmalina asociada a la pegmatita de Alijó y a su roca encajante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dentro del dique de Alijó la turmalina es un mineral accesorio, principalmente en zonas donde la textura es aplítica. En la roca encajante la turmalina abunda en las bandas más pelíticas próximas a los diques (Lima, 2000; Martins, 2009). Estos cristales se encuentran orientados según el plano de esquistosidad, y son de color negro. Bajo el microscopio la turmalina del encajante presenta un hábito euhedral/subhedral y un tamaño fino, con colores marrones y fuerte pleocroísmo. Por su parte, los cristales del interior del cuerpo pegmatítico son euhedrales/subhedrales, de tamaño de grano fino a medio. Muestran una zonación cromática, con núcleos de tono amarillento y bordes azulados y un pleocroísmo significativo.

En cuanto a los resultados analíticos, según la ocupación de la posición X, la totalidad de las turmalinas analizadas se clasifican en el grupo de las alcalinas (Henry et al., 2011). No obstante, aquellas que aparecen en el interior del dique son más ricas en vacancias y, por consiguiente, más pobres en Na. Según la ocupación de la posición Y (Henry et al., 2011), las turmalinas estudiadas se corresponden con la variedad rica en Fe, chorlo. Es necesario señalar que existen notables diferencias composicionales entre la turmalina de la roca encajante y aquella que aparece en el interior del dique. Los cristales asociados a los micaesquistos muestran contenidos superiores de Mg e inferiores de Fe a los de la turmalina que aparece en el interior de la pegmatita (2,75-3,9% versus 0-0,9 % en peso de MgO ; y 8,94-10,97% versus 9,97%-12,84% en peso de FeO , respectivamente). La turmalina asociada a la pegmatita muestra cierto enriquecimiento en Li (0,28%-0,8% en peso de Li_2O). De esta manera se definen dos grupos composicionales para la turmalina estudiada: la del encajante pertenece a la serie chorlo-dravita, mientras que los cristales de turmalina del interior del dique pertenecen a la serie, chorlo-elbaíta. Además, estas últimas son

relativamente ricas en vacancias y pobres en Na, por lo que se encuentran cerca del límite que separa los términos foitita y chorlo, perteneciendo también, por lo tanto, a la serie chorlo-foitita.

Con objeto de determinar si existe una zonación composicional, se han efectuado 6 análisis a lo ancho de un cristal de turmalina procedente del interior del dique. Se ha observado una zonación química no muy marcada. De núcleo a borde, se da un empobrecimiento de FeO y TiO₂, a la par que los contenidos de Al₂O₃ y Li₂O aumentan. Esto sugiere un ligero cambio composicional del fundido, mostrando un enriquecimiento en elementos incompatibles, como el Li, lo que podría relacionarse con un fraccionamiento del magma pegmatítico durante su cristalización (Roda-Robles et al., 2004). La alta presencia de turmalina de la serie chorlo-dravita en la roca encajante en las proximidades del dique puede asociarse a un proceso de metasomatismo, que daría lugar a la turmalinización de la roca encajante por la acción de un fluido exsuelto a partir del fundido pegmatítico. Esta exsolución estaría favorecida por la apertura del sistema durante la inyección del fundido en la fractura que ocupa el dique. El fluido exsuelto estaría enriquecido en volátiles, principalmente B (London, 2008). La turmalinización se ha dado en las bandas pelíticas del micaesquisto, sugiriendo que el mineral metasomatizado principalmente ha sido la biotita, de ahí los altos contenidos en Mg en dicha turmalina. Asimismo, la pérdida brusca de fundentes, como el H₂O y el B, produciría un rápido aumento de la temperatura del sólido del fundido, implicando el subenfriamiento del mismo, lo que puede relacionarse con una rápida cristalización del fundido pegmatítico, en condiciones de desequilibrio, lo que favorecería el desarrollo de texturas de crecimiento direccional dentro de la pegmatita (London, 2008), y que son abundantes en el dique de Alijó.

CONCLUSIONES

- La turmalina es un mineral accesorio común en el cuerpo aplopegmatítico de Alijó, siendo también común en los micaesquistos encajantes, en las zonas más próximas al dique.
- Todas las turmalinas estudiadas pueden clasificarse como alcalinas y corresponden al término rico en Fe chorlo. La turmalina del interior del dique aplopegmatítico de Alijó pertenece a las series chorlo-elbaíta y chorlo-foitita, mientras que la turmalina de la roca encajante pertenece a la serie chorlo-dravita.
- El alto contenido en Li de la turmalina del interior del dique refleja el alto grado de fraccionamiento del fundido pegmatítico, altamente enriquecido en dicho elemento.
- La turmalinización de la roca encajante se relaciona con la actividad de un fluido acuoso, rico en B, exsuelto a partir del fundido pegmatítico, que metasomatizó principalmente los niveles más pelíticos de la roca encajante, con la formación de turmalina a partir principalmente de la biotita en ella contenida.
- Los efectos metasomáticos sobre la roca encajante indican la apertura del sistema pegmatítico.
- La exsolución de un fluido acuoso, rico en B, conllevó el subenfriamiento del fundido pegmatítico, lo que podría estar relacionado con el desarrollo de texturas de crecimiento direccional en el dique de Alijó.

REFERENCIAS

- Henry, D.J., Novak, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P., Pezzotta, F. (2011): Nomenclature of the tourmaline-supergrain minerals. *Am. Miner.*, **96**, 895-913.
- Lima, A. (2000): Estrutura, mineralogia e gênese dos filões aplitepegmatíticos com espodumena da Região do Barroso-Alvão (Norte de Portugal). Tesis Doctoral, Universidad de Oporto. 270 p.
- London, D. (2008): Pegmatites. Mineralogical Association of Canada. Quebec, 347 p.
- Martins, T. (2009): Multidisciplinary study of pegmatites and associated Li and Sn-Nb-Ta mineralisation from the Barroso-Alvão region. Tesis Doctoral, Universidad de Oporto. 169 p.
- Pesquera, A., Torres-Ruiz, J., García-Casco, A., Gil-Crespo, P.P. (2013): Evaluating the Controls on Tourmaline Formation in Granitic Systems: a Case Study on Peraluminous Granites from the Central Iberian Zone (CIZ), Western Spain. *J. Petrol.*, **54**, 609-634.
- Roda-Robles, E., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Torres-Ruiz, J., Fontan, F. (2004): Tourmaline from the rare-element Pinilla pegmatite, (Central Iberian Zone, Zamora, Spain): chemical variation and implications for pegmatitic evolution. *Mineral. Petrol.*, **81**, 249-263.

Evolución textural y mineralógica de la zona de cizalla de un deslizamiento profundo. El caso del gran deslizamiento de El Forn de Canillo (Andorra)

Carolina Seguí (*), Esperança Tauler

Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (España)

* corresponding author: carolina.segui@ub.edu

Palabras Clave: Deslizamiento, Filosilicatos, Textura, Zona de cizalla. **Keywords:** Fabric, Landslide, Phyllosilicates, Shear band.

INTRODUCCIÓN

La textura y la mineralogía de los materiales de la zona de cizalla de un gran deslizamiento de ladera son cruciales para estudiar el comportamiento de estabilidad de los materiales. Muchas zonas de cizalla de deslizamientos de ladera profundos (por debajo de las raíces de los árboles) están formadas por materiales arcillosos con alto contenido en filosilicatos (> 50 % en peso). La orientación de los cristales de filosilicatos con hábito tabular modifica el comportamiento mecánico del material: si los contactos entre los cristales son cara-cara el material tiende a moverse fácilmente, en cambio si los contactos son cara-vértice, o vértice-vértice el material presenta una mayor resistencia a deslizar (Tchalenko, 1968; Chester & Logan, 1987; Labaume et al., 1997; Colletini et al., 2009). En este estudio presentamos la evolución mineralógica y textural en profundidad, fuera y dentro de la zona de cizalla, de los testigos de dos sondeos realizados en distintos puntos del gran deslizamiento de El Forn de Canillo (Andorra). Los materiales que afloran en la ladera del gran movimiento del Forn de Canillo son de edad paleozoica (pizarras negras arcillo-carbonosas y ferruginosas con filones de cuarzo silurianas y calizas alternadas con esquistos negros devonianas) y cuaternaria (coluvión de los distintos deslizamientos de origen glacial y aluvial). Estos materiales aparecen formando estrechas bandas plegadas, de disposición E-W. La vergencia de los pliegues es hacia el Sur, mientras que la esquistosidad buza notablemente hacia el Norte, disponiéndose localmente vertical.

El gran deslizamiento de El Forn de Canillo (Fig. 1A) tiene aproximadamente 300Mm³ de masa deslizante con dos zonas de mayor velocidad de desplazamiento (Corominas & Alonso, 1984; Corominas et al., 2013). Una de esas zonas es el lóbulo de Cal Ponet-Cal Borronet (Fig. 1A) que es un deslizamiento profundo con una masa deslizante de aproximadamente 1 Mm³ y la zona de cizalla situada a 29 m de profundidad. La caracterización de los materiales se ha realizado con la técnica de difracción de rayos X según el método de polvo y microscopía electrónica de barrido (MEB). El objetivo de este trabajo es caracterizar la mineralogía de los materiales de la zona de cizalla y establecer correlaciones entre la microestructura de los filosilicatos y la respuesta macroscópica del deslizamiento de tierras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sondeos estudiados del lóbulo de Cal Ponet-Cal Borronet se denominan S10 y S2, con una distancia entre ellos de 190 m y una diferencia de altitud de 66 m, estando el S2 por encima del S10 y en la cabecera del lóbulo (Fig. 1A). En el sondeo S10 los datos inclinométricos muestran la zona de cizalla a 29 m de profundidad, aproximadamente, y en el sondeo S2 a unos 26 m de profundidad. Las muestras del S10 presentan por encima de la zona de cizalla un 80 % en peso de filosilicatos (moscovita, clorita y paragonita) y 20 % en peso de cuarzo. La zona de cizalla contiene un 76 % en peso de los mismos filosilicatos y 24 % en peso de cuarzo y debajo de la zona de cizalla las pizarras contienen los mismos porcentajes de cuarzo y filosilicatos que dentro de la zona de cizalla (Seguí et al., 2021). Las imágenes (MEB) muestran que hay una evolución textural de los filosilicatos: por encima y por debajo de la zona de cizalla no hay orientación definida y los filosilicatos presentan contactos cara-vértice, y vértice-vértice, en cambio la textura de la muestra de la zona de cizalla (Fig. 1B) presenta los filosilicatos completamente orientados en dirección paralela al movimiento de cizalla y con los contactos cara-cara (Seguí et al., 2021). Las muestras del sondeo S2 (por encima del sondeo S10) presentan una mineralogía distinta a la del S10, aunque siguen siendo pizarras negras

del Silúrico. Los resultados muestran que por encima de la zona de cizalla hay un 68,6 % en peso de filosilicatos (moscovita y clorita), 4,7 % en peso de calcita, 8,3 % en peso de cuarzo, 7,6 % en peso de goethita, 4,5 % en peso de grafito, 3,3 % en peso de albita y, también, indicios de clinozoisita. En la zona de cizalla hay un 45,2 % en peso de filosilicatos (moscovita y clorita), 16,2 % en peso de clinozoisita, 15,4 % en peso de cuarzo, 7,5 % en peso de calcita, 5 % en peso de plagioclasa, 5 % en peso de grafito y 4 % en peso de goethita. Debajo de la zona de cizalla el material contiene 67,2 % en peso de filosilicatos (moscovita y clorita), 23 % en peso de cuarzo, 5,2 % en peso de goethita e indicios de calcita, plagioclasa, grafito y clinozoisita. El estudio textural de las muestras del sondeo S2 (Fig. 1C) muestran poca orientación de los minerales por encima de la zona de cizalla, orientación de los filosilicatos paralela a la dirección de cizalla y grandes cristales de clinozoisita en la zona de cizalla y, finalmente, debajo de la zona de cizalla el material presenta una cierta orientación de los cristales paralela a la dirección de cizalla.

Debido a la tectónica compleja de la zona, los resultados muestran diferentes composiciones mineralógicas, principalmente por la presencia de grandes cristales de clinozoisita en el sondeo S2. En cambio, en la zona de cizalla los filosilicatos de las muestras del sondeo S2 y S10 presentan una misma textura con los cristales de filosilicatos orientados en la dirección del movimiento del lóbulo y con la mayoría de los contactos cara-cara en los cristales.

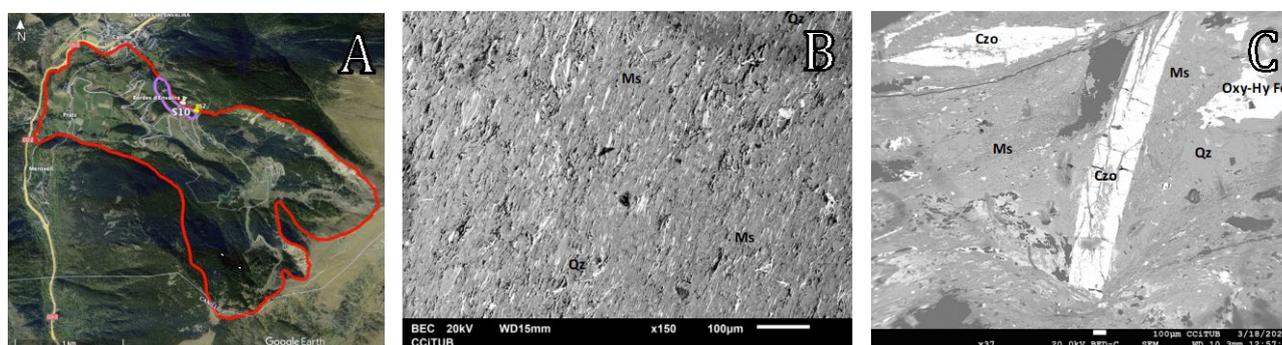


Fig 1. A) Deslizamiento de El Forn de Canillo en rojo y Lóbulo de Cal Ponet-Cal Borronet en lila con los sondeos del estudio, S10 y S2. B) Imagen MEB del sondeo S10 entre 29,00 y 29,50 m de profundidad. C) Imagen MEB del sondeo S2 a 26,00 m de profundidad.

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PID2019-105625RB-C21 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/.

REFERENCIAS

- Chester, F.M. & Logan, J.M. (1987): Composite planar fabric of gouge from the Punchbowl Fault, California. *J. Struct. Geol.*, **9**, 621–634.
- Collettini, C., Niemeijer, A., Viti, C., Marone, C. (2009): Fault zone fabric and fault weakness. *Nature*, **462**, 907–910. DOI: 10.1038/nature08585.
- Corominas, J. & Alonso, E. (1984): Inestabilidad de laderas en el Pirineo catalán: tipología y causas. *Jornadas Inest. Laderas en el Pirineo*. C1-C53. Barcelona.
- Corominas, J., Iglésias, R., Aguasca, A., Mallorquí, J.J., Fàbregas, X., Planas, X., Gili, J.A. (2013): Consideraciones sobre el deslizamiento del Forn de Canillo (Principat d'Andorra) a partir de datos de interferometría radar y nuevas observaciones sobre el terreno. VIII Simposio Nacional sobre Taludes y Laderas Inestables. Palma de Mallorca, 2013.
- Labaume, P., Maltman, A.J., Bolton, A., Tessier, D., Ogawa, Y., Takizawa, S. (1997): Scaly fabrics in sheared clays from the décollement zone of the Barbados accretionary prism. *Proc. Ocean Drill. Prog. Sci. Results*, 156.
- Seguí, C., Tauler, E., Planas, X., Moya, J., Veveakis, M. (2021): The interplay between phyllosilicates fabric and mechanical response of deep-seated landslides. The case of El Forn de Canillo landslide (Andorra). *Landslides*, **18**, 145–160. DOI: 10.1007/s10346-020-01492-6.
- Tchalenko, J.S. (1968): The evolution of kink-bands and the development of compression textures in sheared clays. *Tectonophysics*, **6**, 159–174.

Fosfatos de tierras raras en las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco

Pol Suñer-Castillo (1*), Cristina Villanova-De-Benavent (1), Thomas Aiglsperger (2), Lisard Torró (3), Australia Ramírez (4), Jesús Rodríguez (4), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, Barcelona (Espanya)

(2) Department of Civil Engineering and Natural Resources. Division of Geosciences and Environmental Engineering, Luleå University of Technology, Luleå (Suecia)

(3) Geological Engineering Program. Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima (Perú)

(4) Servicio Geológico Nacional, Santo Domingo (República Dominicana)

* corresponding author: pol.pol.sunyer@gmail.es

Palabras Clave: Elementos de las Tierras Raras, Fosfatos de REE, Ambiente supergénico, Bauxitas kársticas. **Key Words:** Rare earth elements, REE-phosphates, Supergenic environment, Karst bauxites.

INTRODUCCIÓN

Las tierras raras (REE) conforman un grupo de 17 elementos que aglutina la serie de los lantánidos más el escandio y el itrio. Estos elementos son esenciales para la fabricación de nuevas tecnologías, especialmente aquellas relacionadas con las energías “limpias” necesarias para la transición energética. Tradicionalmente, la explotación de las REE se lleva a cabo a partir de los depósitos convencionales asociados a carbonatitas y rocas alcalinas (Goodenough et al., 2017). En los últimos años, las bauxitas kársticas han ganado interés debido a su alta capacidad para concentrar cantidades significativas de REE. En la República Dominicana se han descrito depósitos de bauxitas kársticas enriquecidos en REE (Proenza et al., 2017; Torró et al., 2017). El fin de este trabajo es la identificación y caracterización textural y composicional de los fosfatos de REE presentes en dos depósitos de bauxitas kársticas de la República Dominicana. Para su estudio se ha empleado un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) QUANTA 200 FEI XTE 325/D8395 (20 kV y 5nA) y una microsonda electrónica (EMPA) JEOL JXA-8230 (20 kV y 15nA) de los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB).

CONTEXTO GEOLÓGICO

Los depósitos de bauxitas kársticas estudiados se encuentran en la Sierra de Bahoruco, al SO de la República Dominicana (Torró et al., 2017). El basamento está constituido por una secuencia basáltica del Campaniense (Cretácico superior) conocida como Formación (Fm.) Dumisseau. La Fm. Dumisseau está cubierta discordantemente por una potente serie carbonatada (Eoceno-Cuaternario). La secuencia registra un cambio progresivo de ambiente deposicional: se inicia con los materiales eocenos de ambientes más profundos, continuando con materiales pliocenos de ambientes más someros, como la plataforma y arrecife, y termina con la emersión continental del Pleistoceno. Los depósitos de bauxitas kársticas están asociados a formaciones carbonatadas de edades Eoceno-Oligoceno (Fm. Aceitillar y Neiba) y Oligoceno-Mioceno (Fm. Pedernales; Pérez-Valera, 2010). El distrito bauxítico de la Sierra de Bahoruco (Provincia de Pedernales) está compuesto por el depósito de Las Mercedes, activo hasta el 2016, y otros depósitos actualmente inactivos como Km-30 y Sombrero. Estos últimos son objeto de la presente investigación.

RESULTADOS

Las muestras están constituidas principalmente por gibbsita y proporciones menores de hematites, anatasa, boehmita, goethita, zircón, apatito, cuarzo, Cr-espinela y minerales de la serie asbolana-litioforita. La composición mineralógica es muy similar a la descrita en las bauxitas de tipo Mediterráneo. El predominio de gibbsita y la baja proporción o ausencia de caolinita indican un perfil maduro, representativo de un estadio avanzado del proceso de bauxitización.

Los fosfatos de REE identificados en el depósito Km-30 se han caracterizado como i) xenotima-(Y) con una fórmula estructural promedio $(Y_{0,66}Dy_{0,09}Gd_{0,08}Er_{0,04}Yb_{0,04}Eu_{0,03})(P_{0,93}O_4)$ [N=15], ii) monacita-(La,Nd) $(Ca_{0,38}La_{0,36}Nd_{0,22}$

$\text{Sm}_{0,06}\text{Fe}_{0,05}\text{Pr}_{0,05}\text{Y}_{0,03}\text{Gd}_{0,03}(\text{P}_{0,94}\text{O}_4)$ [N=2], iii) churchita-(Y) ($\text{Y}_{0,60}\text{Gd}_{0,08}\text{Dy}_{0,07}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,03}\text{Eu}_{0,02}\text{Al}_{0,2}(\text{P}_{0,86}\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [N=98], y iv) rabdofana-(Y) ($\text{Y}_{0,68}\text{Gd}_{0,07}\text{Dy}_{0,07}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,03}(\text{P}_{0,88}\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) [N=72]. Dichos fosfatos se presentan como agregados o granos individuales esféricos a subsféricos ($\leq 2 \mu\text{m}$) localmente cariados (Fig. 1), en una matriz de gibbsita enriquecida en fosfatos de Y.

En el depósito Sombrero predominan las fases de fosfatos hidratados de REE: i) rabdofana-(Nd,Dy,Y) con una fórmula estructural promedio ($\text{Nd}_{0,28}\text{Y}_{0,17}\text{Dy}_{0,13}\text{Gd}_{0,08}\text{Sm}_{0,06}\text{Pr}_{0,04}\text{Er}_{0,02}(\text{P}_{0,88}\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [N=10], y ii) churchita-(Nd) ($\text{Nd}_{0,43}\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,07}\text{Pr}_{0,06}\text{Dy}_{0,03}(\text{P}_{0,81}\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [N=1]. Los fosfatos de Sombrero destacan por presentarse como agregados de partículas submicrométricas irregulares ($< 1 \mu\text{m}$). Puntualmente, dichos agregados muestran abundante porosidad intragranular (hasta $10 \mu\text{m}$). En términos generales, los fosfatos se encuentran en relleno de fracturas y entre granos de gibbsita.

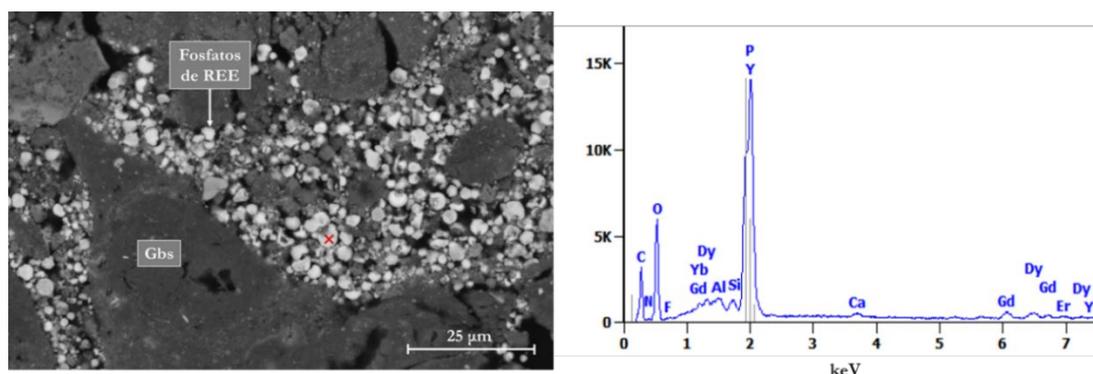


Fig 1. Imagen de BSE (izquierda) y espectro de EDS (derecha) de fosfatos de REE del depósito Km-30.

DISCUSIÓN Y CONSIDERACIONES FINALES

Los minerales de REE identificados en los depósitos de bauxitas kársticas estudiados se pueden clasificar como detríticos (primarios) o autigénicos (secundarios o neoformados) producto de la precipitación durante los procesos de bauxitización (p.ej., Liu et al., 2016). Sus características texturales y el hecho de encontrarse entre los granos de gibbsita y/o en una matriz de gibbsita rica en fosfato de Y, brindan soporte a un origen relacionado intrínsecamente con el proceso de bauxitización. Por un lado, en Km-30 predominan los fosfatos de REE tanto hidratados como anhidros, que se presentan con texturas de agregados y/o granos esféricos individuales (localmente cariados). Los granos de monacita identificados en Km-30 se interpretan como minerales relícticos. Por otro lado, en Sombrero, predominan las fases de fosfatos de REE hidratadas submicrométricas de agregados de partículas irregulares. Finalmente, algunas texturas como las observadas en la Figura 1 sugieren la influencia de microorganismos (precipitación bioinducida) en la formación de los fosfatos de REE.

REFERENCIAS

- 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.
- Liu, X., Wang, Q., Zhang, Q., Zhang, Y., Li, Y. (2016): Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions. *Ore Geol. Rev.*, **75**, 100–115.
- Pérez-Valera, F. (2010): Geologic Map Sheet 1:50.000 num. 5970-III and corresponding memoir. Proyecto 1B de Cartografía Geotemática de la República Dominicana. Prog. SYSMIN. Direct. Gen. de Minería, Santo Domingo.
- Proenza, J.A., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Rodríguez, D., Ramírez, A., Rodríguez, J. (2017): Discovery of REE minerals hosted in karst bauxite ores from the Sierra de Bahoruco, Pedernales, Dominican Republic. En *Proceedings de la 14th SGA Biennial Meeting*, Québec City, QC, Canada, **4**, 1321-1324.
- Torró, L., Proenza, J. A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez-García, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L. A., Salas, R. (2017): Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 114– 131.

Efecto del tratamiento térmico y la humedad en granulados de arcilla para aplicar en filtros de contaminantes emergentes

María Tijero Martín (1), Almudena Ortega Martos (1), Mercedes Regadío García (1), Sergio Zamora Martín (2), Enrique Eymar Alonso (2), Jaime Fernando Cuevas Rodríguez (1*)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

(2) Departamento de Química Agrícola y Bromatología. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

* corresponding author: jaime.cuevas@um.es

Palabras Clave: Estevensita, Contaminantes emergentes, Geofiltro. **Key Words:** Stevensite, Emerging pollutants, Geofilter.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes suponen un gran reto a la hora de su identificación, cuantificación, estimación de los daños asociados y su eliminación (Deblonde et al., 2011). Las estaciones depuradoras de aguas residuales no cuentan con los medios para eliminar de forma eficaz estas sustancias y acaban vertiéndose al medio natural.

Se ha comprobado que la aplicación de un geofiltro de estevensita (Fernández et al., 2018) en efluentes de aguas residuales ayuda a retener contaminantes emergentes como puede ser el antibiótico tetraciclina. El objeto de este estudio es continuar con la línea de investigación y buscar la forma de estabilizar agregados de arcilla evitando su dispersión coloidal y estudiando su idoneidad para soportar enzimas que contribuyan a la degradación de contaminantes orgánicos emergentes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha partido de una arcilla rica en esmectita magnésica de carácter estevensítico llamada Minclear100™ (TOLSA, S.A.). Dicha estevensita fue amasada con un 100% de humedad (1kg:1L), extruida en hilos de 1-2 mm de diámetro, y secada al aire (Ta) o en estufa (60 °C) hasta contener una humedad del 30% (muestras H) y del 7% (muestras h). Los granulados en forma de hilo fueron fracturándose en prismas sueltos al ir perdiendo humedad. Posteriormente, parte de estos granulados se han calentado a 200 °C durante una semana dentro de un reactor hermético, para estabilizarlos sin deteriorar su capacidad de intercambio catiónico (CIC) (muestras 200 en ambas humedades). Según Couture (1985), el vapor de agua caliente provocaría una disminución del hinchamiento y de la dispersión de la esmectita, sin reducir su CIC. Después del tratamiento hermético durante 1 semana a 200 °C, parte de los granulados se han calentado en crisol durante 2 h a 300, 400 o 500 °C para fabricar tres tipos más de granulados en cada humedad (300, 400, 500). Para comparar los distintos granulados, se han medido las propiedades de facilidad de dispersión, superficie específica y CIC. La facilidad de dispersión se ha determinado dispersando el material mediante tratamiento en un baño de ultrasonidos convencional durante 5 minutos, y midiendo la transmitancia de la suspensión sobrenadante a los 10 minutos de reposo. La superficie específica se ha determinado por adsorción de N₂ calculada mediante la ecuación BET. La CIC se ha determinado utilizando Cu(II)-trietilentetramina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las medidas de dispersión mediante espectrofotómetro se obtuvo que aquellas arcillas que habían sido sometidas a tratamientos térmicos superiores a 400 °C presentaban menor turbidez que aquellas que no habían recibido tratamiento térmico o había sido inferior a 400 °C. A través de la inspección visual se observó que, en la mayoría de las muestras tras aumentar el tiempo de reposo se formaba una capa de gel. Esta capa de gel tenía mayor espesor en las muestras que contenían una humedad más baja (Fig. 1), a excepción de las muestras sometidas a 200 °C (H200 y h200) que no mostraban gel independientemente de la humedad inicial y sólo se calentaron cerradas herméticamente (sin otro calentamiento posterior).



Fig 1. Capa de gel sobre las muestras tratadas a 300 °C fuera del reactor hermético (izquierda: H300, derecha: h300).

Los valores de CIC disminuyen en general al aumentar la temperatura del tratamiento térmico (Fig. 2). La superficie específica externa también se redujo con el incremento de la temperatura, sufriendo mayor reducción en las muestras de humedad menor (h).

Para la inmovilización de enzimas ligninolíticas se planteará tratar el material con HNO₃ al 65% (García-Delgado et al., 2018). La prueba preliminar con el granulado de 500 °C confirma que resiste el tratamiento. En pruebas posteriores se realizarán tratamientos ácidos para establecer el uso de un material con la mínima temperatura de estabilización posible y máxima superficie. Se espera elegir un material que conserve una CIC suficiente y a la vez sea capaz de inmovilizar enzimas necesarias para la degradación de contaminantes orgánicos emergentes.

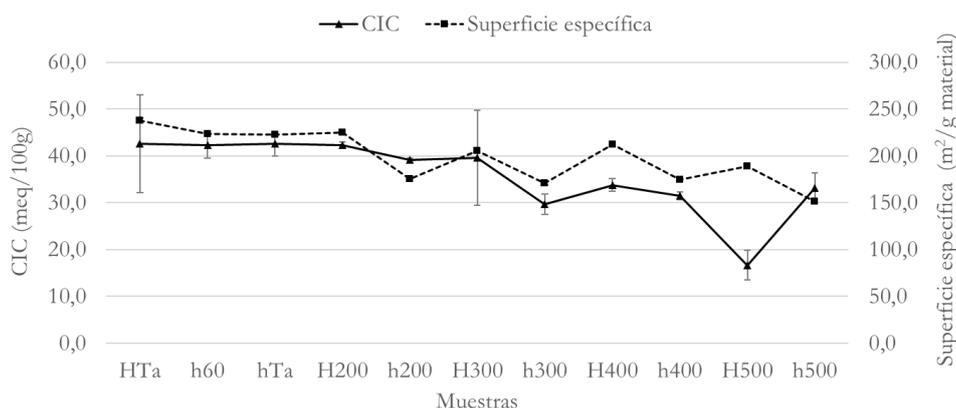


Fig 2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)(meq/100g) y superficie específica externa (m²/g). Muestras sin tratamiento térmico secadas a temperatura ambiente (hTa y HTa) o a 60 °C (h60). Muestras con tratamiento térmico a 200 °C cerradas herméticamente: h200 y H200. Muestras con el anterior tratamiento más 2 h fuera del reactor hermético a 300, 400 y 500 °C: h300, H300, h400, H400, h500 y H500.

REFERENCIAS

- Couture, R. (1985): Steam rapidly reduces the swelling capacity of bentonite. *Nature*, **318**, 50–52. DOI: 10.1038/318050A0.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P. (2011): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, **214**, 442–448. DOI: 10.1016/J.IJHEH.2011.08.002.
- Fernández, R., Ruiz, A. I., García-Delgado, C., González-Santamaría, D.E., Antón-Herrero, R., Yunta, F., Poyo, C., Hernández, A., Eymar, E., Cuevas, J. (2018): Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water. *Sci. Total Environ.*, **645**, 146–155. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.120.
- García-Delgado, C., Eymar, E., Camacho-Arévalo, R., Petruccioli, M., Crognale, S., D'Annibale, A. (1986): Degradation of tetracyclines and sulfonamides by stevensite- and biochar-immobilized laccase systems and impact on residual antibiotic activity. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **93**, 3394–3409. DOI: 10.1002/JCTB.5697.

Movilidad de metal(oid)es en el distrito minero de Linares-La Carolina, escombrera de La Manzana

M^a José de la Torre López (1*), M^a Carmen Hidalgo Estévez (1), Javier Rey Arrans (1), Julián Martínez López (2), Rosendo Mendoza Vilchez (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Jaén, Campus Científico Tecnológico Linares, 23700, Linares (España)

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera. Universidad de Jaén, Campus Científico Tecnológico Linares, 23700, Linares (España)

* corresponding author: mjtorre@ujaen.es

Palabras Clave: Contaminación, Metal(oid)es, Presas de finos, Minas de sulfuros. **Key Words:** Pollution, Metal(loid)s, Tailings impoundments, Sulphide mines.

INTRODUCCIÓN

La minería y el procesado de menas metálicas ha dejado numerosos residuos mineros que jalonan el paisaje del distrito minero abandonado de Linares-La Carolina (Jaén) y suponen un peligro ambiental para los cursos fluviales. En el distrito metalogénico filoniano de Linares-La Carolina se ha desarrollado históricamente una importante actividad minera asociada a la explotación de mineralizaciones de sulfoantimoniuros de Pb-Ag y sulfuros de Cu-Fe, básicamente, encajados en el basamento paleozoico. La explotación de estos filones metalíferos –constituidos principalmente por galena, esfalerita, calcopirita, pirita, barita, cuarzo, ankerita y calcita– cesa definitivamente a finales del siglo pasado. Las antiguas labores mineras (pozos, galerías) se encuentran inundadas tras cesar las operaciones de drenaje y constituyen, en la actualidad, elementos de almacenamiento y transmisión del agua subterránea (Hidalgo et al., 2010). En superficie, las escombreras y balsas de lodos ocupan superficies relativamente extensas y representan fuentes potenciales de contaminación del suelo por elementos pesados (Martínez, 2002; Martínez et al., 2014; Rojas, 2019). Con objeto de analizar el potencial contaminante de estos residuos mineros, se ha llevado a cabo un estudio geoquímico y mineralógico en una de las principales balsas de lodos del distrito.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se ha seleccionado la escombrera de La Manzana, una presa minera de finos de lavadero, generada con el material de rechazo en el proceso de concentración de mineral de galena mediante métodos de gravimetría y flotación. Se muestrearon tanto los finos de la escombrera como los precipitados salinos, costras y eflorescencias desarrolladas sobre la superficie de la misma. Se han analizado las concentraciones totales de 28 elementos mediante ICP-MS, tras someter las muestras a un proceso de digestión ácida en microondas. La mineralogía de las muestras se ha estudiado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS

Contenido en metales totales

Se analizaron los residuos de la presa minera en 16 muestras obtenidas a distintas profundidades, hasta alcanzar a 27 m de profundidad las filitas del sustrato. En la Tabla 1 se recogen los contenidos medios obtenidos en siete de los elementos analizados, así como los niveles genéricos de referencia (N.G.R.) de algunos de estos elementos para suelos urbanos y otros usos establecidos por la Junta de Andalucía (RD 18/2015). Los intervalos corresponden a la franja superficial oxidada, la zona intermedia y la zona basal, saturada en periodos húmedos.

Profundidad	Pb	Zn	Cu	As	Mn	Sr	Fe
0-4 m	1322	148	11	206	427	20	13900
4-24 m	1171	123	10	134	531	20	16041
24-27 m	2372	108	11	257	695	21	16711
N.G.R.	275	10000	10000	36			

Tabla 1. Contenido medio en metales y metaloides de los sedimentos (mg/kg) de la balsa de lodos de La Manzana.

Composición mineralógica

El estudio mineralógico llevado a cabo mediante DRX en la balsa de lodos de La Manzana muestra que los minerales más abundantes son cuarzo, ankerita, feldspatos y filosilicatos, aunque también aparece galena como mineral accesorio, junto con otras fases minerales neoformadas, entre las que destacan cerusita, anglesita y plumbojarosita. Por otra parte, las sales precipitadas en la superficie de la balsa están constituidas mayoritariamente por yeso, además de otros sulfatos de Fe con Pb, As y Zn.

Se ha realizado también un estudio de las eflorescencias mediante microscopía electrónica de barrido y DRX. Las costras que aparecen en la superficie de la balsa (Fig. 1a) están constituidas mayoritariamente por sulfatos: yeso y sulfato magnésico, que varía entre epsomita y hexahidrita en función de la época del año y, por tanto, la humedad relativa. Estos sulfatos incorporan cantidades variables de Fe, Pb, As, Zn e incluso Tl, muy puntualmente (Fig. 1b).

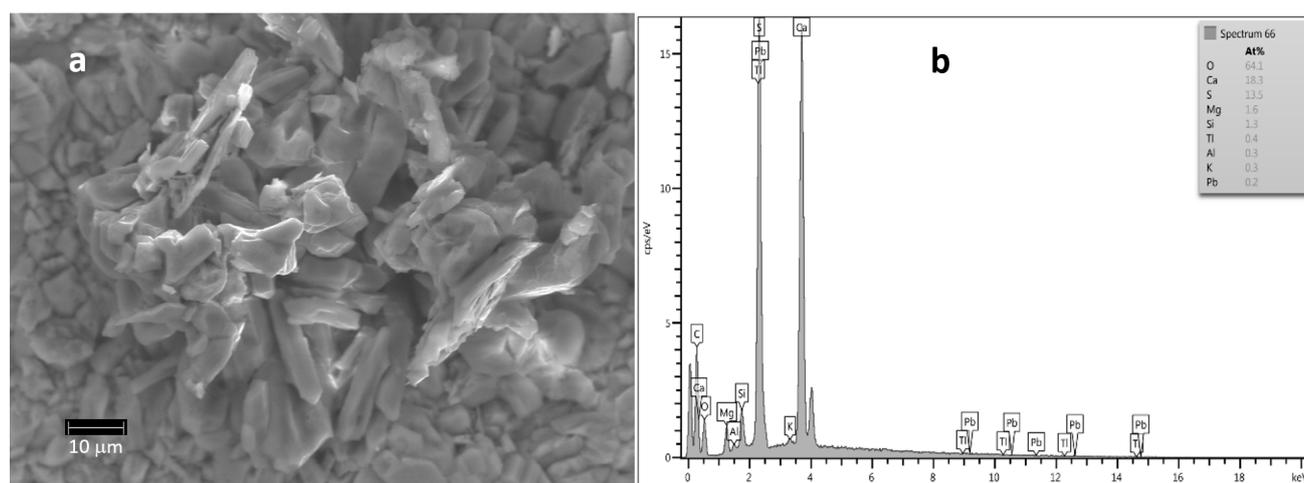


Fig 1. Imagen de electrones secundarios de eflorescencia salina (a) constituida por yeso con Pb y Tl, tal y como se observa en el espectro EDX (b).

CONCLUSIONES

De los metal(oid)es determinados mediante ICP-MS, Fe, Pb y Mn son los que aparecen en concentraciones más elevadas, seguidos por As y Zn. Destacan especialmente los valores obtenidos para Pb y As cuando se comparan con los niveles genéricos de referencia, referidos a la concentración que no conlleva riesgo para la salud humana o de los ecosistemas. Especialmente llamativo es el caso del As, cuyo contenido supera los máximos admisibles en todas las muestras analizadas. Por otra parte, el estudio de la mineralogía de la escombrera seleccionada y, en especial, de las eflorescencias señalan la elevada movilidad de los metales y metaloides. Estas eflorescencias se generan en los períodos cálidos como consecuencia de la precipitación de los metales movilizados por el agua en las zonas superficiales de la balsa, lo que indica la necesidad de un adecuado tratamiento ambiental de este tipo de residuos.

REFERENCIAS

- Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J., Martínez, J. (2010): Hydrogeochemistry of abandoned Pb Sulphide mines: the mining district of La Carolina (southern Spain). *Environ. Earth Sci.*, **61**, 37-46.
- Junta de Andalucía RD 18/2015 (2015): Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente, Madrid.
- Martínez, J. (2002): Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos en el sector minero de Linares. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid.
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C, Garrido, J., Rojas, D. (2014): Influence of measurement conditions on the resolution of electrical resistivity imaging: The example of abandoned mining dams in the La Carolina District (Southern Spain). *Int. J. Miner. Process.*, **133**, 67-72.
- Rojas, D. (2019): Influencia de los residuos geomineros sobre el medio hídrico en el distrito minero de La Carolina (Jaén). Tesis Doctoral, Universidad de Jaén. 210 p.

Coagulation-flocculation of *Microcystis aeruginosa* by clay-polymer based composites

Tomás Undabeytia (1*), Ido Gardi (2), Alicia M. Muro-Pastor (3), Yael Mishael (2)

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC). Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla (Spain)

(2) Department of Soil and Water Sciences. The Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and Environment, The Hebrew University of Jerusalem, Rehovot 76100 (Israel)

(3) Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis (CSIC and Universidad de Sevilla). Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

* corresponding author: undabeyt@irnase.csic.es

Palabras Clave: Complejos arcilla-polímero, Polímeros tipo peine, Cianobacterias, Coagulación, Flocculación, Aguas superficiales. **Key Words:** Clay-polymer complexes, Brush polymers, Cyanobacteria, Coagulation, Flocculation, Surface waters.

INTRODUCTION

Cyanobacteria blooming episodes in water bodies are increasing due to global warming and nutrient enrichment arising from anthropogenic activities. Their presence in water poses a risk for the environment and human health due to release of toxins. Coagulation-flocculation has been proved to be a key treatment for removal of cyanobacterial cells along Drinking Water Treatment plants avoiding the release of endotoxins by cell lysis. The combined use of cationic polymer and clay minerals can be a good approach for their use in coagulation-flocculation of cyanobacterial suspensions, relative to more conventional chemicals used. In the current work, clay-polymer complexes were examined for removal of *Microcystis aeruginosa* in suspensions. These complexes were prepared from polymers derived of quaternized poly-4-vinylpyridine (PVP), which were sorbed and grafted on the surface of the clay mineral montmorillonite. Quaternization was performed by introducing methyl and hydroxyethyl moieties on the pyridinic N.

MATERIALS AND METHODS

Microcystis aeruginosa PCC7806 (hereafter referred to as *M. aeruginosa*.) was obtained from the Pasteur Culture Collection and grown in BG11 medium supplemented with 17.5 mM NaNO₃ and 10 mM NaHCO₃, under a bubbling mixture of CO₂/air (1% v/v) at 30°C with a light intensity of 75 μE m²/s under continuous light. Polyvinylpyridine (PVP) was quaternized by reaction with iodomethanol (QPVP) or 2-bromo-ethanol (OHQPVP). Sorption of OHPVP and QPVP was performed by adding a 3 g/L polymer solution to a 0.834 g/L bentonite clay yielding the composites CH₃- and OH-MMT, followed by centrifugation and further dry-freezing. The loading of the polymers was 4.3% w:w for OH-MMT and 6.9% w:w for CH₃-MMT. A grafted polymer based-composite (PGC) was synthesized by the “graft from” method as described in Gardi & Mishael (2018), that was further quaternized as described previously, leading to formation of CH₃-PGC and OH-PGC composites, their loading being of 33 and 29% w:w, respectively. The clay-polymer composites were characterized by infrared (FTIR) spectroscopy, thermal analysis (DSC-TG), X-ray diffraction (XRD) and zeta potential (ZP) analysis.

Polymer solutions and powder composites were added to a suspension of *M. aeruginosa* of 3.71x10⁶ cells/mL under continuous shaking for 1 h or 24 h. Addition of the polymer and composites were based on a final content in the suspension of 20 g/L of polymer. The content of cyanobacteria and its status were determined by flow cytometry.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The characterization of the clay-based composites by combining XRD, FTIR and DSC-TG data suggested that OH-MMT and CH₃-MMT posed a train configuration of the polymer on the clay surface instead of a loops and tails conformation. This is optimal because of the negligible release of external molecules adsorbed that may be detached from the surface, thus decreasing the risk of release of endotoxins due to the high toxicity of the QPVP and OHQPVP polymers. The conformation of the polymers on the clay was completely different after grafting on

the clay surface. The excluded volume interactions between the polymer chains yielded a stretched (“brush”) conformation on the vicinity of the clay surface (Fig. 1).

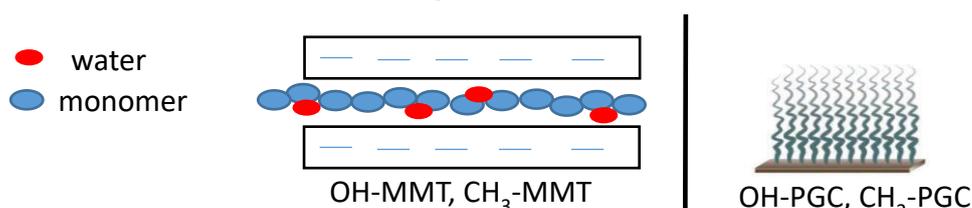


Fig 1. Structure of the composites.

Although the polymers per se are toxic, it can be observed that the fraction remaining in solution is mostly in a live status, the fraction of dead cells being very small and close to the fraction existing in the initial solution (not shown). Despite the fact that the cells are negatively charged due to dissociation of functional groups, mainly carboxylic, at the cell surface, and that the composites showed a positive surface potential, the retention of cells was minimal (Table 1), with the exception of the composite CH₃-PGC. This was explained by the combination of its high surface potential (+31 mV) reaching a critical value for cell adhesion together with the higher accessibility of the polymer when tethered to the cell surface in a brush conformation. The OH-PGC composite was not effective due to its lower zeta potential (+21 mV).

Incubation time: 1 h			
	Retained/Sorbed (%)	Solution, live (%)	Solution, dead (%)
PGC	2.71±2.02	86.61±2.09	8.98±0.07
CH ₃ -PGC	66.08±5.84	30.97±5.36	2.95±0.48
OH-PGC	5.93±3.27	85.83±3.09	8.24±0.18
CH ₃ -MMT	3.49±2.58	86.77±1.08	7.74±0.51
OH-MMT	4.09±3.05	85.28±2.00	10.63±1.05
Incubation time: 24 h			
	Retained/Sorbed (%)	Solution, live (%)	Solution, dead (%)
PGC	1.84±0.72	80.45±0.88	19.39±0.16
CH ₃ -PGC	73.87±4.91	19.59±3.26	6.54±1.65
OH-PGC	3.23±0.14	78.47±1.50	19.84±0.69
CH ₃ -MMT	1.08±0.23	79.69±0.11	21.39±0.12
OH-MMT	1.02±0.31	76.42±0.18	22.55±0.13

Table 1. Cyanobacteria distribution after incubation as a function of time. Initial concentration of *M. aeruginosa*, 3.71×10^6 cells/mL.

CONCLUSIONS

The optimization of a clay-polymer based-composite for removal of cyanobacteria as a coagulant/flocculant requires: (i) a high surface potential; and (ii) grafting of the polymer in a brush conformation. Polymer grafting allows retention of cells by direct contact with the polymer brushes, and prevents internalization of the polymer causing cell death and endotoxin release.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Ministry of Science and Innovation for financial support (grant CTM2016-77168-R).

REFERENCES

Gardi, I. & Mishaal, Y.G. (2018): Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19**, 588-598. DOI: 10.1080/14686996.2018.1499381.

Caracterización cristalográfica y mineralógica de restos de sílex de la cueva de Los Canes (oriente asturiano)

María de Uribe-Zorita (1), Patricia Fernández (2), Pedro Álvarez-Lloret (1), Jorge Vallejo-Llano (2), Pablo Arias (2), Celia Marcos (1*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33007, Oviedo (España)

(2) Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria. 39005, Santander (España)

* corresponding author: cmarcos@uniovi.es

Palabras Clave: Sílex, Moganita, Tamaño de cristalito, Carbonífero. **Key Words:** Chert, Moganite, Crystallite size, Carboniferous.

INTRODUCCIÓN

La gestión de los recursos líticos del Mesolítico ha permanecido prácticamente sin estudiar en la vertiente interior de la Sierra del Cuera (30 km de longitud, a unos 6 km de la costa, en los municipios asturianos de Cabrales, Peñamellera Alta y Peñamellera Baja), lugar donde se encuentra la cueva de Los Canes, yacimiento objeto de esta investigación. Es uno de los yacimientos mesolíticos de interior más importantes de la zona cantábrica y menos estudiados (Arias, 2002). La cueva de los Canes se encuentra en un rellano de la ladera meridional de la Sierra del Cuera, a 325 m de altitud sobre el nivel del mar, orientada en dirección SE-NO. Sus coordenadas son: latitud 43° 19' 28" N y longitud 4° 47' 42" W. La longitud de la cueva es de 50 m y la anchura entre 1 a 2 m. Geológicamente, se encuentra en una región constituida principalmente por rocas paleozoicas (con edades desde el Cámbrico Medio al Carbonífero Superior), elevadas por la orogenia alpina (IGME, 1984).

OBJETIVOS

1) Caracterizar cristalográfica y mineralógicamente muestras de restos de sílex usados en el nivel UE-6 (I, II y III) por moradores de la cueva de Los Canes. 2) Realizar una comparación de las muestras de sílex del nivel UE-6 con las de los afloramientos próximos del oriente asturiano, costeros (playas de Cobijero, La Franca, Pendueles, Vidiago, Andrín, La Ballota, San Antolin) y de interior (Arangas, Asiego, Sotres) (Marcos et al., 2021), para establecer la posible procedencia geológica de las mismas. El contexto geológico de los afloramientos es el mismo que el de la cueva de Los Canes. El fin último es disponer de información útil para establecer rutas de abastecimiento de los sílex usados por los habitantes de la cueva de Los Canes y comprobar si hubo algún tipo de intercambio de materias primas con moradores de otras cuevas.

METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la caracterización cristalográfica y mineralógica se emplearon varias técnicas: codificación RGB para la determinación del color; el microscopio óptico de polarización por transmisión para conocer la textura, composición mineral y presencia o no de microfósiles (Fig. 1); difracción de rayos X para la identificación de fases y obtención del tamaño de cristalito (Tabla 1); microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) para obtener el contenido elemental (Tabla 2); posteriormente se realizó un análisis de componentes (Fig. 2); la espectroscopia de infrarrojos y Raman (Fig. 3) para conocer las bandas de absorción de los modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra; el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) para corroborar la presencia de moganita (Fig. 4).

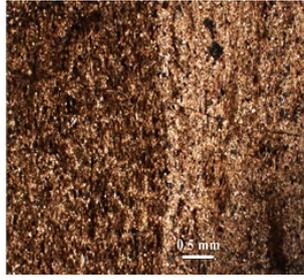


Fig 1. Aspecto del sílex de la cueva de Los Canes en el microscopio óptico de polarización por transmisión (muestra ARA3-18).

Muestras	C	O	Si	Al	Fe	Ca
6II-4482		48,39	51,61			
6IIIB-8907	11,1	59,0	29,4	0,1		0,4
6IIIB-9010	17,2	48,3	29,0	2,0	1,1	2,5
6IIIA-341	14,4	54,5	31,1			

Tabla 2. Composición elemental (%) obtenida con SEM+EDX de sílex de algunos restos de la cueva de Los Canes.

El análisis de componentes no diferencia grupos en la composición elemental de los sílex de los afloramientos de interior y costeros y de los restos de la cueva de Los Canes. Esto indica que la composición de los sílex de la cueva y de los afloramientos próximos es similar.

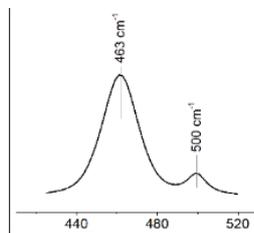


Fig 3. Espectro Raman de una muestra de sílex de la cueva mostrando la banda característica de la moganita a 500 cm^{-1} , y la del cuarzo a 463 cm^{-1} .

Tamaño cristalito (Å)	Muestras
< 1000 Å	6II-3010
1000-2000	6I-3544
2000-3000 Å	6I-3428
3000-4000 Å	6I-5999
> 4000 Å	6II-4482

Tabla 1. Tamaño de cristalito de los sílex de la cueva.

Los valores son similares a los de afloramientos (Marcos et al., 2021), pudiendo pertenecer al mismo periodo geológico, el Carbonífero.

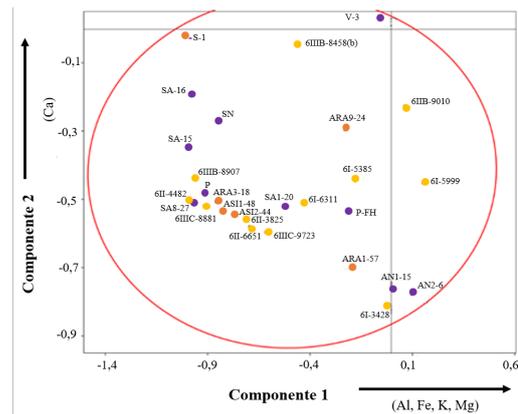


Fig 2. Análisis de componentes.

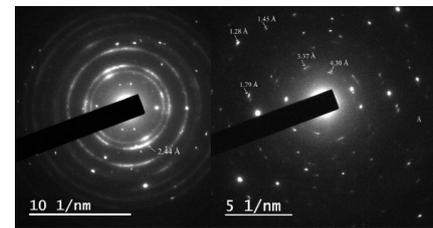


Fig 4. Micrografías SAED mostrando distancias interplanares de la moganita.

CONCLUSIONES

- 1) La composición elemental de los restos líticos de la cueva es similar a la de los afloramientos próximos, por lo que podrían proceder de cualquiera de ellos.
- 2) El tamaño de cristalito del cuarzo del sílex de los restos de la cueva es similar al de los afloramientos próximos, indicando que podrían pertenecer al Carbonífero.
- 3) Las características texturales típicas de la formación Alba (Carbonífero) como bandeo y lineación, microfósiles y materia orgánica, junto a parámetros cristalográficos y composición mineralógica, ayudan a identificar la procedencia de estos recursos líticos.

REFERENCIAS

- Arias Cabal, P. (2002): La cueva de Los Canes (Asturias): Los últimos cazadores recolectores de la Península Ibérica ante la muerte. Universidad de Cantabria, Santander.
- IGME (1984): Mapa geológico de España Hoja n° 56 (Carreña-Cabrales). Escala 1:50000.
- Marcos, C., de Uribe-Zorita, M., Álvarez-Lloret, P., Adawy, A., Fernández, P., Arias, P. (2021): Quartz Crystallite Size and Moganite Content as Indicators of the Mineralogical Maturity of the Carboniferous Chert: The Case of Cherts from Eastern Asturias (Spain). *Minerals*, **11**, 611.

REE en las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana): geoquímica y mineralogía

Cristina Villanova-de-Benavent (1*), Joaquín A. Proenza (1), Thomas Aiglsperger (2), Lisard Torró (3), Cristina Domènech (1), Diego Domínguez-Carretero (1), Australia Ramírez (4), Jesús Rodríguez (4)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada. Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, Barcelona (Espanya)

(2) Department of Civil Engineering and Natural Resources. Division of Geosciences and Environmental Engineering, Luleå University of Technology, Luleå (Suecia)

(3) Geological Engineering Program. Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima (Perú)

(4) Servicio geológico Nacional, Santo Domingo (República Dominicana)

* corresponding author: cvillanovadb@ub.edu

Palabras Clave: Bauxitas kársticas, REE, Fosfatos, Carbonatos. **Key Words:** Karst bauxites, REE, Phosphates, Carbonates.

INTRODUCCIÓN

Los elementos de las tierras raras (REE, divididas en LREE: La- Gd y HREE: Tb-Lu+Y, a veces distinguiendo las MREE: Sm-Gd) tienen un papel muy relevante en la denominada transición del sector energético hacia fuentes renovables que permitan alcanzar el objetivo de cero emisiones netas de carbono. Esta transición depende de la disponibilidad de metales y en particular de REE (p. ej. en la fabricación aerogeneradores y vehículos eléctricos) (Goodenough et al., 2018; Charles et al., 2021). En la actualidad, las principales fuentes de REE son los yacimientos de carbonatitas y rocas alcalinas (típicamente ricos en LREE±U±Th). Sin embargo, los yacimientos secundarios como los de REE adsorbidos en arcillas, y las bauxitas kársticas, destacan por su potencial de concentrar significativamente estos elementos (Goodenough et al., 2018). En la Sierra de Bahoruco (suroeste de la República Dominicana) existen importantes afloramientos de bauxitas kársticas con contenidos muy altos en REE (Torró et al., 2017). Este trabajo tiene como objetivo estudiar la mineralogía de las fases portadoras de REE en el contexto de los perfiles de bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, a partir de muestras representativas de una veintena de depósitos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado 84 muestras de varios depósitos de bauxitas kársticas mediante FUS-ICP y ICP-MS. El contenido en Al₂O₃ varía entre 35 y 52 % en peso, el de SiO₂ se encuentra mayoritariamente por debajo de 5 % en peso, y el de Fe₂O₃ está entre 16 y 24 % en peso. En base a su contenido en Al₂O₃, SiO₂ y Fe₂O₃, se identifican como bauxitas ricas en hierro según Bárdossy (1982) y están dentro del campo de laterización intensa según Schellman (1986). En cuanto a las REE (La-Lu), estas bauxitas contienen unas 1.900 ppm de promedio, y concentraciones importantes en Nd, La, Ce, Gd y Sm, entre otros. Los contenidos de Y superan las (>1.200 ppm de promedio). Los contenidos en REE (La-Lu)+Y varían entre los depósitos y a lo largo de los perfiles bauxíticos. Además, se observan dos tipos de patrones de REE normalizados al condrito: i) muestras con enriquecimientos de REE entre 50 y 1.200 veces los valores condriticos, ligeramente enriquecidas en LREE (por ejemplo, el depósito de Las Mercedes); y ii) muestras con enriquecimientos de REE entre 800 y 10.000 veces los valores condriticos (p.ej., Km-30, Aceitillar y Sombrero), algunos con un importante enriquecimiento en MREE y HREE respecto a las LREE. En general, hay una correlación positiva entre el contenido en P₂O₅ y ΣREE, indicando que al menos una parte de estos elementos se encontrarán formando fosfatos.

Se analizó mediante DRX de polvo una fracción representativa de las muestras. Se observó que la gibbsita era el componente principal (> 70 %), seguida de hematites (9-19 %) y anatasa (3-5 %). En las muestras de Las Mercedes, Km-30 y Aceitillar se encuentran cantidades menores de boehmita (1-10 %), en Km-30 y Aceitillar asbolana (3-6 %) y en algunas muestras de Las Mercedes y de Aceitillar, caolinita (12-20 %). Cabe destacar que en todas las

muestras de Km-30 y en una de Aceitillar se han logrado detectar minerales de REE, con estructuras de tipo xenotima y de tipo florencita.

Los minerales de REE han sido estudiados en láminas delgadas, secciones pulidas, y en secciones monocapa preparadas a partir de concentrados de hidroseparación (www.hslab-barcelona.com), de muestras de Las Mercedes, Km-30, Aceitillar y Sombrero con contenidos importantes en REE+Y. Los resultados del estudio mediante microscopio petrográfico, SEM-EDS, EMPA, Raman y DRX de monocristal revelan una gran variedad mineralógica y textural: i) fosfatos: monacita rica en LREE (Ce, La, Nd en Km-30), rabdofana ($\text{REE}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) rica en Y ($\pm\text{Nd}\pm\text{Dy}$), churchita ($\text{REE}(\text{PO}_4) 2\text{H}_2\text{O}$) rica en Y, Gd y Dy, o en Nd y Sm, y florencita ($\text{REEAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) rica en Nd y Sm; ii) carbonatos: del grupo de la bastnäsita ($\text{REE}(\text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})$), ricos en Gd, Nd, y Sm, de la tenerita ($\text{REE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$), ricos en Gd, Sm, Nd e Y, y calcioancilita-Gd ($(\text{REE},\text{Ca},\text{Sr})\text{CO}_3(\text{OH},\text{H}_2\text{O})$); y iii) óxidos: principalmente cerianita (CeO_2). La monacita forma cristales angulosos euhedrales, a veces con evidencias de transporte y erosión, y es especialmente abundante en Las Mercedes. La rabdofana, churchita y florencita forman granos individuales de varias decenas de micrómetros de tamaño, a veces recubriendo oxihidróxidos de Mn, en una matriz de gibbsita, y otras veces, rellenando fracturas, y son predominantes en Km-30. Los carbonatos y los óxidos se encuentran en forma de partículas micrométricas redondeadas, los carbonatos son poco abundantes, y se encuentran en Aceitillar y Sombrero. Se interpreta que la monacita es de origen primario (relictico), mientras que los demás son supergénicos (neoformados durante la bauxitización).

Los cálculos termodinámicos indican que la estabilidad de las fases predominantes de REE en las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco depende en gran medida de la disponibilidad de carbonato y de fosfato en solución, del pH y del Eh. Para el Nd, Gd y Sm, los fosfatos son las fases sólidas estables cuando la concentración de fosfato es elevada, mientras que los carbonatos y los hidróxidos aparecen solamente cuando la concentración de fosfato disminuye sustancialmente ($[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}}/[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{total}} = 100$). Los carbonatos aparecen a $\text{pH} \sim 7$, y los hidróxidos a pH mayores. El campo de estabilidad del fosfato de Nd se limita a condiciones oxidantes y pH neutros a ácidos, mientras que el del Gd está restringido a pH neutros. Una disminución del pH desestabiliza los carbonatos. En solución, los principales complejos acuosos de REE que se forman son los fosfatados si la concentración de carbonato no es suficiente y/o el pH demasiado bajo.

CONSIDERACIONES FINALES

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco son importantes recursos potenciales de REE, que se encuentran formando una gran variedad de minerales: i) fosfatos primarios de LREE; ii) fosfatos secundarios de HREE e Y; iii) carbonatos secundarios de LREE y HREE; y iv) cerianita. Conocer cuáles son las fases portadoras de dichos elementos es fundamental para diseñar un programa de exploración y definir los procesos óptimos de concentración y extracción de la mena. Estas bauxitas constituyen un laboratorio natural ideal para estudiar la movilidad de las REE y la estabilidad de los carbonatos, fosfatos y óxidos en los perfiles de meteorización. Hay que tener en cuenta que los minerales de REE descritos en la literatura actualmente aceptados son principalmente de Y, La, Ce, Nd o Sm; y algunos de los identificados en Bahoruco contienen otros elementos, por lo que es posible que se trate de nuevas variedades minerales.

REFERENCIAS

- Bárdossy, G. (1982): Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks. *Developments in Economic Geology*, vol. 14. Elsevier, Budapest.
- Charles, N., Tuduri, J., Lefebvre, G., Pourret, O., Gaillard, F., Goodenough, K. (2021): Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland: un potentiel minier remarquable mais tabou? En "Ressources métalliques: cadre géodynamique et exemples remarquables", Boulvais P. & Decrée S., eds. ISTE Science Publishing Ltd-Wiley.
- Goodenough, K., Wall, F., Merriman, D. (2018): The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat. Resour. Res.*, **27**, 201-216.
- Schellman, W. (1986): A new definition of clayey soil. In "Lateritisation Processes", Banerji, P.K., ed. *Geological Survey of India Memoir, Calcutta*, **120**, 11-17.
- Torró, L., Proenza, J.A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L.A., Salas, R. (2017): Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 114-131.

Interacción de distintos soportes arcillosos con el conservante metil p-hidroxibenzoato

César Viseras (1,2*), Rita Sánchez-Espejo (2), Raquel de Melo Barbosa (2), Fátima García-Villén (2), Ismael Monterde (2), Angelica Petriccione (3), Paola Perugini (3), Marina Massaro (4), Serena Riela (4)

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

(2) Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(3) Dipartimento di Scienze del Farmaco. Universidad de Pavia, 27100, Pavia (Italia)

(4) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche. Universidad de Palermo, 90128, Palermo (Italia)

* corresponding author: cviseras@ugr.es

Palabras Clave: Arcillas, Organoarcillas, Cosmética, Conservantes. **Key Words:** Clays, Organoclays, Cosmetics, Preservatives.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas se utilizan en la industria farmacéutica y cosmética como ingredientes activos y/o excipientes (Moraes et al., 2017; Viseras et al., 2021). Las arcillas mayormente empleadas en cosmética son las naturales, que se someten a tratamientos que garantizan la máxima pureza y aplicabilidad (secado, pulverización, tamizado, esterilización, etc.). No obstante, también se utilizan arcillas modificadas, que han mostrado mejoras y pueden aportar nuevas funcionalidades. El rápido crecimiento del mercado cosmético y el creciente interés por los ingredientes de origen natural, ha hecho interesante el uso de minerales de la arcilla como nanotransportadores de ingredientes activos. Tanto las arcillas naturales, como las modificadas con compuestos orgánicos, pueden utilizarse en los productos cosméticos para transportar moléculas activas, como antioxidantes o conservantes. Con estas premisas, el objetivo de este trabajo fue estudiar la interacción entre distintas arcillas, naturales y modificadas orgánicamente, y un conservante ampliamente utilizado en el ámbito cosmético, el metil p-hidroxibenzoato (metilparabeno), con el fin de desarrollar sistemas en los que las arcillas estudiadas actúen como soportes de esta molécula, protegiéndola así de la degradación y/o evitando interacciones indeseables en formulaciones cosméticas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El metil p-hidroxibenzoato (MTP) utilizado fue suministrado por la empresa Sigma-Aldrich y las arcillas empleadas fueron sepiolita (PS9), palygorskita (G30), dos organobentonitas comerciales (CBH, CLO15) y halloysita (HAL).

La preparación de los sistemas se realizó por el método de fusión, mezclando en diferentes proporciones arcilla y conservante, y posteriormente calentados (en atmósfera de aire a 10 °C/min, en el intervalo 26-170 °C), determinando las entalpías de fusión con un calorímetro diferencial de barrido METTLER TOLEDO, mod. TGA/DSC1 con sensor FRS5 y una microbalanza (precisión 0,1 µg). La determinación de las entalpías de adsorción media se hizo con distintas relaciones estequiométricas sorbato/sorbente. La determinación de la estequiometría óptima se realizó correlacionando las estequiometrías iniciales con los valores experimentales de entalpía total.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El MTP muestra un perfil calorimétrico típico de una sustancia cristalina anhidra; funde en el intervalo 126,63-131,67 °C, con un pico endotérmico de fusión en 127,93 °C y un valor de entalpía de fusión de -151,54 J/g. Calentado hasta 170 °C, el MTP no muestra ningún otro pico de descomposición. Las mezclas de MTP estudiadas fueron sometidas a un ensayo calorimétrico dinámico que permitió calcular las entalpías de fusión y de interacción de las moléculas de MTP con la superficie de las arcillas, procesos que ocurren de forma simultánea. Dado que la interacción entre el adsorbato (MTP) y el adsorbente (arcilla) se producía en ausencia de solventes, el proceso de adsorción no implica competencia entre el MTP y las moléculas de solvente por los grupos superficiales del sorbente, y las interacciones que ocurren en el sistema pueden resolverse de forma sencilla como:

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{fusión} + \Delta H_{adsorción}$$

La fusión de MTP es endotérmica y la adsorción exotérmica (recordemos que estamos en ausencia de disolvente y por tanto la energía producida por el contacto entre el sorbato y el sorbente es necesariamente positiva, dado que no implica la desolvatación del sorbente previa a la adsorción que podría hacer que la entalpía resultase negativa). Con estas premisas, los valores de entalpía de los picos de fusión, en presencia de distintas cantidades de sorbente arcilloso, pueden emplearse para calcular los valores de entalpía de adsorción (Tabla 1).

	ΔH_{ads} (J/g)	S.D.
PS9	22,2	1,06
G30	21,3	2,71
HAL	17,8	1,53
CLO15	17,2	2,46
CBH	16,0	0,49

Tabla 1. Valores de entalpía de adsorción de MTP sobre cada una de las arcillas estudiadas.

La energía de adsorción es similar en las dos arcillas fibrosas (PS9 y G30) y superior a los valores del resto. Aparentemente, el proceso de adsorción de MTP en sepiolita o palygorskita es más exotérmico que en el resto de arcillas estudiadas, lo que podría explicarse por el tamaño de los canales zeolíticos de estos soportes, mucho menores que los de la halloysita o de los poros que presentan las organoarcillas objeto de estudio.

Las cantidades que cada soporte inorgánico podría retener de MTP en las condiciones estudiadas han sido calculadas y se representan en la Tabla 2, donde la muestra G30 presenta el valor más alto de MTP retenido, mientras que la muestra de halloysita (HAL) parece ser la que menor capacidad de retención tiene.

	% MTP	R ²
PS9	13,2	0,9902
G30	18,5	0,9999
HAL	3,0	0,9866
CLO15	14,5	0,9949
CBH	14,5	0,9949

Tabla 2. Valores de porcentaje de MTP retenido calculados para cada sorbente arcilloso, con R² del ajuste.

CONCLUSIONES

Se pueden obtener sistemas arcilla-MTP mediante un método rápido y fácilmente escalable que implica sencillamente la fusión del conservante en presencia del soporte arcilloso. En este estudio se ha puesto a punto una metodología sencilla para el cálculo teórico de la energía de adsorción y de la cantidad de sorbato retenido empleando calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos muestran valores de energía de adsorción que pueden ser explicados por las diferencias estructurales entre los soportes empleados. Los valores de sorbato retenido han sido calculados por ajuste lineal, con un valor de R² superior a 0,98 en todos los casos.

REFERENCIAS

- Moraes, J.D.D., Bertolino, S.R.A., Cuffini, S.L., Ducart, D.F., Bretzke, P.E., Leonardi, G.R. (2017): Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes-A review. *Int. J. Pharm.*, **534**, 213-219. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.10.031.
- Viseras, C., Sánchez-Espejo, R., Palumbo, R., Liccardi, N., García-Villén, F., Borrego-Sánchez, A., Massaro, M., Riel, S., López-Galindo, A. (2021): Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays Clay Miner.*, **69**, 561-575. DOI: 10.1007/s42860-021-00154-5.

Conductividad térmica de cerámicas de sepiolita en mezclas con materiales naturales y reciclados

África Yebra Rodríguez (1*), Salvador Bueno (2), Isabel Abad (1), Juan Jiménez-Millán (1)

(1) Departamento de Geología y CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)

* corresponding author: ayebra@ujaen.es

Palabras Clave: Sepiolita, Diatomita, Vidrio termosolar, Cerámicas. **Key Words:** Sepiolite, Diatomite, Solar glass, Ceramics.

INTRODUCCIÓN

La sepiolita es un mineral de la arcilla fibroso, cuya estructura, composición y propiedades fisicoquímicas hacen que sea adecuado para la producción cerámica. Sin embargo, su alta plasticidad hace imprescindible que la sepiolita se mezcle con materias primas complementarias que actúen como desgrasantes en la mezcla, tales como materiales silíceos (Lin et al., 2012), que reducen la plasticidad, aportan resistencia y hacen de las vitrocerámicas un material interesante desde el punto de vista industrial. La incorporación de determinados aditivos en la fabricación de ladrillos cerámicos puede provocar, además, una disminución de la conductividad térmica de las piezas fabricadas (Sutcu & Akkurt, 2009), lo que supondría una reducción en el consumo de energía por el acondicionamiento térmico de edificios que emplearan este tipo de ladrillos. El objetivo de este trabajo es evaluar la conductividad térmica de cerámicas de sepiolita en mezclas con materiales naturales (diatomitas) y reciclados (residuos de vidrios termosolares) fabricadas a diferentes temperaturas de cocción, así como establecer los factores que condicionan las propiedades aislantes de estos materiales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras cerámicas se prepararon utilizando sepiolita de Vicálvaro proporcionada por TOLSA S.A., tierras diatomeas de la provincia de Jaén (Bustillo & López García, 1997) y residuos de vidrio de paneles solares proporcionados por la Fundación Innovarcilla (Bailén, España), con dos formulaciones: una primera con 20% en peso de sepiolita y 80% en peso de diatomeas (muestras SD) y una segunda utilizando 70% en peso de la mezcla anterior más 30% en peso de residuo de vidrio (muestras VT). Las mezclas fueron preparadas y moldeadas tal y como se describe en Jiménez-Millán et al. (2018), y cocidas a 975, 1025 y 1075 °C.

El análisis mineralógico del material de partida y los ladrillos cocidos se realizó en un equipo de difracción de rayos X (DRX) PANanalytical Empyrean (detector PIXcel-3D, radiación CuK α , 40 kV, 30 mA). La absorción de agua de las muestras se determinó de acuerdo con la norma ISO 10545-3:2018. La porosidad y densidad de las muestras se determinaron mediante porosimetría por intrusión de Hg (Micromeritics Autopore IV 9500). Las medidas de conductividad de los ladrillos manufacturados se llevaron a cabo en un equipo FOX 50 (TA Instruments, New Castle, DE, USA), de acuerdo con la norma ISO 8302:1991.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de DRX muestran un alto contenido en sepiolita para el material de partida (92%), además de esmectita magnésica, illita, cuarzo y feldespato potásico. Tras la cocción de los ladrillos a diferentes temperaturas, todas las muestras presentan cuarzo, wollastonita y piroxenos. Las muestras VT contienen tridimita y feldespato, mientras que las muestras SD contienen cristobalita y feldespato sólo en los ladrillos cocidos a 1025 y 1075 °C.

La absorción de agua es una medida indirecta de la porosidad abierta de los materiales cerámicos. Los análisis revelan que los ladrillos fabricados con residuos de vidrio termosolar (serie VT) presentan valores más bajos de absorción de agua, lo que significa menor porosidad abierta. Los resultados de porosidad medida mediante intrusión de Hg muestran la misma tendencia, con valores mayores para la serie SD y, en general, con valores de porosidad decreciente conforme aumenta la temperatura de cocción (lo que implica, a su vez, mayor densidad de los ladrillos fabricados a mayor temperatura).

El grado de sinterización de las probetas (ζ , calculado de acuerdo con García Ten et al., 2010) muestra una tendencia creciente con la temperatura de cocción de los ladrillos. Los trabajos previos sobre cerámicas similares probaron mayor densificación de los ladrillos fabricados con residuos de vidrios termosolares (Jiménez-Millan et al., 2018) debido a la fase líquida procedente del vidrio, que rellena los poros gradualmente, contribuye a la sinterización (Tian et al., 2019) y confiere resistencia mecánica a las piezas fabricadas. Las curvas de los análisis de intrusión de Hg muestran una distribución unimodal del tamaño de poros para la serie SD, con un máximo a aproximadamente 1 μm y valores de intrusión de Hg mucho más bajos para la muestra de mayor temperatura. La serie VT, sin embargo, presenta valores menores de intrusión de Hg, con una distribución de poros en la muestra VT 975 similar a la de la serie SD y una distribución bimodal en el caso de los ladrillos fabricados a mayor temperatura, con máximos a aproximadamente 2 y 10 μm y valores de intrusión de Hg muy bajos para las muestras cocidas a 1075 °C. A mayores temperaturas, el tamaño de los poros crece por la progresiva eliminación de los poros más pequeños (García Ten et al., 2010), que provoca una contracción diferencial del material (Sacks & Tseng, 1988), dando lugar al crecimiento de los poros más grandes que, además, no están interconectados, disminuyendo así la porosidad abierta.

Los valores experimentales de conductividad se corrigieron teniendo en cuenta que la superficie de las probetas no cubre completamente las superficies circulares de las placas fría y caliente (con un diámetro de 5 cm). Para la corrección se consideró que la transmisión del calor a través del área no cubierta por las probetas tuvo lugar en aire con una conductividad media de 0,024 W/mK. La sinterización provocada por el aumento de la temperatura de cocción en las muestras implica no sólo una densificación del material sino también un incremento de la conductividad térmica, especialmente en el caso de las muestras SD 1075, VT 1025 y VT 1075.

CONCLUSIONES

Los ladrillos de sepiolita fabricados con diatomitas (serie SD) presentan menor densidad, mayores valores de porosidad y, por tanto, mejores características de aislamiento térmico que los fabricados con residuos silíceos de vidrios termosolares (serie VT), debido a una mayor sinterización y densificación de los segundos respecto a los primeros. No obstante, los ladrillos fabricados con residuos de vidrio y cocidos a 975 °C han mostrado valores de conductividad térmica cercanos a los que muestran los ladrillos fabricados sólo con diatomitas. Esto, unido al hecho de que la incorporación a materiales de construcción es una potencial solución para el reciclaje de residuos silíceos, hace que estos materiales tengan interés desde el punto de vista industrial y ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Grupo de investigación RNM-325 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Bustillo, M.A. & López García, M.J. (1997): Age, distribution and composition of Miocene diatom bearing sediments in the Guadalquivir Basin, Spain, *Geobios*, **30**, 335–350. DOI: 10.1016/S0016-6995(97)80193-3.
- García Ten, J., Orts, M. J., Saburit, A., Silva, G. (2010): Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. *Ceram. Int.*, **36**, 1951–1959. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.05.012.
- Jimenez-Millan, J., Abad, I., Jimenez-Espinosa, R., Yebra-Rodriguez, A. (2018): Assessment of solar panel waste glass in the manufacture of sepiolite based clay bricks. *Mater. Lett.*, **218**, 346–348. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.049.
- Lin, K.-L., Chu, T.-C., Cheng, C.-J., Lee, C.-H., Chang, T.-C., Wang, K.S. (2012): Recycling solar panel waste glass sintered as glass-ceramics. *Environ. Prog. Sustain.*, **31**, 612–618. DOI: 10.1002/ep.10587.
- Sacks, M.D. & Tseng, T.Y. (1988): Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts. Part 3: Enhanced densification by sol infiltration. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 245–249. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05854.x.
- Sutcu, M., & Akkurt, S. (2009): The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceram. Int.*, **35**, 2625–2631. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.02.027.
- Tian, L., Wang, L., Wang, K., Zhang, Y., Liang, J. (2019): The preparation and properties of porous sepiolite ceramics. *Sci. Rep.*, **9**, 7337. DOI: 10.1038/s41598-019-43918-9.

Geoquímica de metales traza en piritas de depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica

Lola Yesares (1*), José María González-Jiménez (2), Rubén Piña (1), Reinaldo Sáez (3), Gabriel Ruiz de Almodóvar (3), Isabel Fanlo (4), Juan Manuel Pons (5), Raquel Vega (6)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid (España)

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

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo s/n, 21071 Huelva (España)

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (España)

(5) MATSA SAU. Almonaster la Real, 21342 Huelva (España)

(6) Atalaya Mining. Minas de Riotinto, 21660, Huelva (España)

* corresponding author: myesares@ucm.es

Palabras Clave: Metales traza, Pirita, EBSD, Sulfuros masivos vulcanogénicos, Faja Pirítica Ibérica. **Key Words:** Trace metals, Pyrite, EBSD, Volcanogenic massive sulfides (VMS), Iberian Pyrite Belt.

INTRODUCCIÓN

Los depósitos del tipo sulfuros masivos vulcanogénicos (VMS) están constituidos por cuerpos de sulfuros de Fe, Cu, Pb y Zn de morfología estratiforme y/o lenticular, cuyo origen se relaciona con el reemplazamiento de rocas sedimentarias y/o volcánicas por fluidos de naturaleza predominantemente exhalativa en el fondo de las cuencas oceánicas. Generalmente, estos cuerpos de sulfuros masivos suelen estar subyacidos por una mineralización tipo “stockwork” que se corresponde con los canales alimentadores de los fluidos mineralizadores. La comparación de este tipo de depósitos minerales, presentes en el registro fósil, con sus análogos actuales es de un interés particular, ya que tanto los primeros como los segundos tienen una enorme importancia económica debido a su gran potencial como fuente de un grupo selecto, pero variado, de metales base (Cu, Pb, Zn) y preciosos (Au y Ag). Asimismo, algunos trabajos recientes indican que los depósitos VMS pueden, además, contener concentraciones trazas, pero económicamente interesantes, de metales estratégicos tales como el Co, Ni, Mn, Cd, In, Sn, Se, Bi, Te, Ga, Ge, Sb y Ba (Galley et al., 2007). Los estudios geoquímicos y mineralógicos sugieren que estos últimos metales pueden encontrarse tanto en minerales accesorios, como en los que constituyen la asociación mineral mayoritaria, la cual suele normalmente incluir pirita, calcopirita, galena, esfalerita, arsenopirita o tenantita-tetraedrita. En este caso se encuentran en concentraciones extremadamente variables. De entre los minerales mayoritarios, es quizás la pirita, el que ha atraído mayor foco de atención, ya que es el más abundante y puede llegar a formarse en cualquier etapa de la evolución de este tipo de depósitos. Se conoce que la pirita tiene una enorme capacidad para incorporar una amplia variedad de los metales anteriormente reseñados, tanto en solución sólida como en forma de partículas. De tal modo, este mineral puede usarse como un trazador muy certero y fiable de los mecanismos y procesos formadores de este tipo de yacimiento, sobre todo de aquellos eventos que originan las concentraciones económicamente interesantes de metales. Los resultados principales de estos trabajos parecen indicar que la pirita primaria, que se forma durante las etapas más tempranas de la evolución de un VMS (pirita framboidal, coliforme y relictos porosos), suele estar enriquecida en elementos que son transportados por los fluidos de temperatura baja y moderada (i.e., Ag, Sb, Ni). Por el contrario, aquellas piritas que se han formado a mayor temperatura en el depósito VMS, o bien han experimentado eventos de recristalización por calentamiento, suelen estar muy empobrecidas en metales (McClenaghan et al., 2004; Grant et al., 2018; Yuan et al., 2018).

Esta comunicación presenta el primer estudio comparativo de la distribución geoquímica, y su expresión mineralógica, de metales base y preciosos en granos de piritas específicos de los diferentes estadios de evolución más representativos que se conocen en los depósitos VMS de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), la provincia metalogenética con la mayor concentración de depósitos VMS conocida en el planeta Tierra. Este trabajo tiene en cuenta el desarrollo evolutivo (maduración) de las texturas de la pirita, con el objeto de definir mucho mejor su capacidad de retener metales y, por tanto, un aprovechamiento de los metales de rendimiento económico durante los procesos metalúrgicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los granos de pirita analizados en este estudio proceden del margen exterior del cuerpo de sulfuros masivos polimetálicos (Zn+Pb) del depósito de Masa Valverde y del núcleo interior de la lente de sulfuros masivos cobriza del depósito de la Magdalena. El análisis combinado de técnicas microanalíticas —análisis de imagen y deformación con microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción por retrodispersión de electrones (EBSD), análisis cuantitativo “in situ” con microsonda electrónica (EMPA) y ablación láser acoplada a espectrómetros de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS)— sugiere que durante la formación y evolución de los cuerpos de sulfuros masivos de la FPI, los cambios texturales (maduración) de la pirita llevaron aparejados, en cada etapa, una huella geoquímica característica. Así, la pirita primaria (Py-1) que se generó en las etapas más tempranas de la formación de las mineralizaciones polimetálicas de Zn+Pb en el depósito de Masa Valverde, se caracteriza por presentar una textura con núcleos de relictos de framboides de pirita, envueltos en capas irregulares, pero concéntricas, de pirita coliforme culminadas por facetas prismáticas. Esta pirita está singularmente enriquecida en As, Pb, Zn y Sb, pero muy empobrecida en Cu, Co y Bi, con una tendencia contrapuesta de ambos grupos de metales desde la parte interior a la exterior del coliforme. Dichos metales se encuentran formando, preferentemente, partículas de tamaño nano y micrométrico de galena, tetraedrita y arsenopirita incluidos en la pirita. En cambio, aquellas piritas muestreadas en el interior de la mineralización cobriza del depósito de la Magdalena que han experimentado procesos de alteración hidrotermal a mayor temperatura, muestran morfologías predominantemente euhedrales con caras externas muy bien desarrolladas y continuidad cristalográfica interna, en algunos casos con núcleos porosos (Py-2) y otros más homogéneos (Py-3). Dicha diferencia textural queda asimismo reflejada en la distribución de los metales traza. La Py-2 es la más empobrecida en metales excepto Au y Bi (también identificados formando pequeñas inclusiones sólidas en esta pirita), mientras que la Py-3 alberga los mayores contenidos de Cu, Ag, Co y Ni que están fundamentalmente albergados en una serie de inclusiones sólidas nano y micrométricas de tenanita, calcopirita, gersdorffita, y oro nativo.

El progresivo incremento de la concentración de metales, desde el núcleo al borde de la Py-1, coincide con el inicio del enriquecimiento económico de metales en los depósitos de la FPI. Por el contrario, la distribución de metales trazas que se observan en la Py-2 y Py-3 se relacionan con procesos de lixiviación y reconcentración posterior de metales que, probablemente, tuvieron lugar como consecuencia de la intrusión tardía de cuerpos de rocas máficas en la base de los depósitos una vez que estos ya se habían sido formado. Nuestras observaciones ponen de manifiesto que los procesos de recristalización de la pirita no producen solamente un lixiviado de metales, sino también un enriquecimiento secundario en otras partes del depósito, siendo esta una guía muy útil para la prospección metalífera. Asimismo, la presencia de inclusiones de minerales metálicos en la pirita pone de manifiesto la naturaleza dual de la acumulación de metales en la pirita, la cual puede ser también utilizada para un mejor aprovechamiento metalúrgico.

REFERENCIAS

- Galley, A.G., Hannington, M.D., Jonasson, I.R. (2007): Volcanogenic massive sulfide deposits In: Goodfellow, W.D. (ed) Mineral deposits of Canada: a synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods, vol. Spec. Publ. 5. Geol. Assoc. Can., Mineral Deposits Division: 141-161.
- Grant, H.L.J., Hannington, M.D., Petersen, S., Frische, M., Fuchs, S.H. (2018): Constraints on the behavior of trace elements in the actively forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite. *Chem. Geol.*, **498**, 45-71.
- McClenaghan, S.H., Lentz, D.R., Cabri, L.J. (2004): Abundance and speciation of gold in massive sulfides of the Bathurst mining camp, New Brunswick. Canada. *Can. Mineral.*, **42**, 851-871.
- Yuan, B., Yu, H., Yang, Y., Zhao, Y., Yang, J., Xu, Y., Lin, Z., Tang, X. (2018): Zone refinement related to the mineralization process as evidenced by mineralogy and element geochemistry in a chimney fragment from the Southwest Indian Ridge at 49.6°E. *Chem. Geol.*, **482**, 46-60.

Mineralogía y texturas de bauxitas kársticas del Cretácico inferior de la Sierra de San Mamet (Lleida) y aplicaciones cerámicas

Alfonso Yuste (*), Guillermo Herrero, Ismael Monterde, Blanca Bauluz, Elisa Laita, María José Mayayo

Área Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Ciencias de la Tierra - IUCA. Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna, 12, 50009, Zaragoza (España)

* corresponding author: alfon@unizar.es

Palabras Clave: Bauxitas kársticas, Cerámica refractaria, Cretácico inferior. **Key Words:** Karst bauxite, Refractory ceramics, Lower Cretaceous.

INTRODUCCIÓN

El análisis de bauxitas tiene gran interés por las implicaciones geológicas e industriales que tienen estos materiales. Las bauxitas son paleosuelos que se forman en condiciones climáticas cálidas y húmedas, además de materias primas para la fabricación de cerámicas refractarias por sus altos contenidos en aluminio. En esta investigación, se ha caracterizado desde el punto de vista mineralógico y textural, por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (FESEM), un depósito de bauxitas kársticas localizado en la Sierra de San Mamet, en las proximidades de Alòs de Balaguer (Lleida). Desde el punto de vista geológico, el depósito se localiza en las Sierras Marginales de la Unidad Surpirenaica Central. Se trata de una unidad de edad Aptiense-Santoniense (Cretácico inferior), que descansa sobre un sustrato dolomítico karstificado jurásico (Dogger) y al que se superponen areniscas y gravas del Santoniense (Combes, 1969). Además, se han estudiado las transformaciones minerales y texturales de este material bauxítico durante la cocción a diferentes temperaturas y su influencia en la variación de las propiedades físicas del material cocido. Para ello, se mezcló el material bauxítico con arcilla caolinítica de la Fm. Escucha en una proporción 90/10 y se fabricaron probetas cilíndricas por prensado que fueron cocidas a 1000, 1200 y 1300 °C.

MINERALOGÍA Y TEXTURA DE LA BAUXITA

El depósito bauxítico presenta aproximadamente 6 m de espesor. La bauxita presenta color rojo a violáceo y son apreciables, a simple vista, abundantes pisolitos que pueden alcanzar hasta 7-8 mm de diámetro. Las muestras están formadas principalmente por caolinita (20-46%), boehmita (22-47%; en una muestra está ausente) y hematites (16-38%). Acompañando a estas fases aparecen goethita, anatasa, rutilo, gibbsita, cuarzo, calcita y diásporo, como accesorios. Los pisolitos presentan contenidos en caolinita y hematites dentro de los rangos comentados (26 y 28 %, respectivamente), contenidos más elevados en goethita (25%) y un contenido en boehmita mucho más bajo (7%). Con respecto a la fracción <math><2\mu\text{m}</math>, todas las muestras están formadas exclusivamente por caolinita.

Al FESEM la caolinita se observa de idiomorfa a subidiomorfa, como cristales tipo “platy” o agregados laminares, de tamaño nanométrico y frecuentemente con contorno hexagonal. Estas características, junto con la presencia de agregados de tipo “book”, indicarían su carácter autigénico. Los hidróxidos de Al (fundamentalmente boehmita) se observan como cristales idiomorfos a subidiomorfos, finamente mezclados con caolinita, con apariencia de estar cementándola, así como entre las láminas de agregados de tipo “book” de caolinita, lo que indicaría que también son fases autigénicas, formadas, al menos en parte, posteriormente a la caolinita. Tanto la caolinita como los hidróxidos de Al se han observado también rellenando cavidades. Los óxidos de Fe (fundamentalmente hematites), de tamaño nanométrico, aparecen finamente diseminados entre la caolinita y los hidróxidos de Al, presentándose como cristales redondeados de contorno irregular o con hábito laminar. A veces aparecen entre las láminas de agregados de caolinita, indicando que, al menos en parte, son posteriores a ésta.

Los pisolitos, en algunos casos con diámetro <math><100\ \mu\text{m}</math>, son fundamentalmente esferoidales y, en menor medida, presentan morfología alargada o más irregular. Ocasionalmente se han observado fragmentos de pisolitos. Es frecuente observar fracturas radiales en los pisolitos, semejantes a grietas de desecación. Desde el punto de vista

mineralógico, están formados por las mismas fases identificadas en la matriz y con características texturales similares, predominando los óxidos de Fe. Los más pequeños suelen ser masivos. Los de mayor tamaño suelen presentar un núcleo rodeado de varias envueltas concéntricas. El núcleo puede ser masivo, de aspecto similar a la matriz, y contener clastos irregulares o fragmentos de pisolitos de menor tamaño, o puede estar formado por un pisolito de menor tamaño o por una partícula de morfología irregular. Las envueltas concéntricas vienen marcadas por la diferente concentración relativa de las distintas fases minerales.

Los resultados anteriores indican que la bauxitización tuvo lugar in situ, probablemente en varios episodios, caracterizados por condiciones físico-químicas distintas, incluyendo cambios en las condiciones de saturación de agua. No obstante, algunos rasgos texturales indican un cierto retrabajamiento del material.

CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS CERÁMICOS

La mineralogía de la muestra resultante de la mezcla de la bauxita con arcillas caoliníferas de la Fm. Escucha (90/10) es similar a la de la bauxita, siendo la diferencia sustancial la presencia de cuarzo y de mica, presentes en cantidades importantes en el material de la Fm. Escucha (32% y 40%, respectivamente). La cocción de la muestra a 1000 °C provoca, la desaparición de las arcillas, los hidróxidos de Al y goethita y la neoformación de mullita, corindón, γ -alumina, ilmenita y cristobalita, junto a pequeñas cantidades de cuarzo y hematites. La formación de corindón se justificaría por la existencia de una solución sólida completa entre Al_2O_3 y hematites a esa temperatura y por la deshidratación de boehmita que se transforma a γ -alumina a 500 °C. No obstante, con el aumento de la T hasta 1000 °C, la fase más estable del Al_2O_3 es el corindón (Jbara et al., 2016), más abundante que la γ -alumina en la muestra cocida a esa temperatura. Con el aumento de la T de cocción, se produce la desestabilización de cuarzo y, en menor medida, hematites, junto a la desaparición del resto de fases formadas a 1000 °C, y la formación de mullita en proporciones elevadas (>80% en las muestras cocidas a 1200 y 1300 °C). Por otro lado, el proceso de cocción implica una homogeneización textural con el aumento de la T. Las observaciones al FESEM han permitido observar que a 1000 °C no se aprecia vitrificación y la cocción promueve la transformación de los filosilicatos en mullita en estado sólido. A 1200 y 1300 °C se observa la formación de una fase vítrea a partir de la cual se produciría la cristalización de mullita, a juzgar por las relaciones texturales entre ambas. Con el aumento de la T de cocción el tamaño de los cristales de mullita es mayor (alcanzando longitudes micrométricas frente a las nanométricas a menores temperaturas) y su composición química se aproxima más a la empírica.

Las transformaciones minerales comentadas producen cambios en las propiedades físicas de los productos cocidos: descenso de la densidad y aumento de la contracción lineal y de la pérdida de peso por la pérdida de H_2O y OH presentes en arcillas y oxihidróxidos. En general, las propiedades físicas de las muestras cocidas a 1200 y 1300 °C son muy similares, siendo más importantes los cambios entre 1000 y 1200 °C. El cambio en el color de las muestras se asocia con la formación inicial de hematites a 1000 °C y su subsecuente desestabilización a mayor T, así como con la formación de cantidades importantes de mullita. Con el aumento de T también se aprecia un descenso en el tamaño medio de los poros, lo cual está relacionado con la formación de fase vítrea y cristalización a partir de ella de mullita. El test de carga puntual ha mostrado que el aumento de la temperatura de cocción se relaciona con un aumento de la resistencia. La mezcla utilizada resulta adecuada para la fabricación de materiales refractarios siendo 1300 °C la T de cocción óptima, de entre las consideradas en este estudio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y el Gobierno de Aragón (Grupo Aragosaurus, CGL2017-85038-P), así como por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-093419-B100).

REFERENCIAS

- Combes, P.J. (1969): Recherches sur la gèneses des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, Le Languedoc et L'Ariège (France). Mémoire ou thèse. Centre Etude Rech. Geol. Hydrogeol. Montpellier, 242 p.
- Jbara, A.S., Othaman, Z., Ati, A.A., Saeed, M.A. (2017): Characterization of γ - Al_2O_3 nanopowders synthesized by Co-precipitation method. Mater. Chem. Phys., **188**, 24-29. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.015.

Cambios en la geoquímica de la bentonita compactada causados por el gradiente termohidráulico

Ana Beatriz Zabala (1), María Victoria Villar (1*), Rubén Javier Iglesias (1), Roberto Gómez-Espina (1), Jaime Cuevas (2)

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

(2) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 08049, Madrid (España)

* corresponding author: mv.villar@ciemat.es

Palabras Clave: Bentonita, Sales solubles, Gradiente térmico, Cationes de cambio. **Key Words:** Bentonite, Soluble salts, Thermal gradient, Exchangeable cations.

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la opción internacionalmente aceptada para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad. Se basa en la interposición de una serie de barreras entre los residuos y la biosfera. Una de ellas es la barrera de ingeniería entre el contenedor y la roca, el material de sellado, para el que se ha propuesto el empleo de bentonita compactada. La barrera se saturará lentamente con el agua procedente del macizo rocoso a la vez que su temperatura aumentará considerablemente por la presencia de los residuos.

Para simular las condiciones del AGP en el laboratorio se han realizado ensayos en los cuales la bentonita compactada se aloja en celdas cilíndricas que disponen de un calentador en la base (para simular el contenedor) y de un sistema de hidratación en la parte superior de la celda. Se efectuaron dos ensayos, uno a temperatura ambiente (I40) y otro con el calentador a 100 °C (GT40), siguiendo los parámetros de referencia del concepto español de AGP en granito en cuanto a tipo de bentonita, agua y temperaturas (ENRESA 2006).

MÉTODOS Y MATERIALES

Se emplearon dos celdas cilíndricas de teflón de 40 cm de largo y 7 cm de diámetro internos, en las que se introdujo bentonita FEBEX compactada, procedente del yacimiento Cortijo de Archidona en Almería, a densidad seca 1,65 g/cm³. Está constituida en más del 90% por interestratificado montmorillonita/illita (con 10-15% de láminas de illita) y tiene contenidos inferiores al 3% de cuarzo, plagioclasa, feldespato K, calcita y cristobalita-tridimita. La capacidad de intercambio catiónico es 93 mmol(+)/100 g y los principales cationes intercambiables son calcio, magnesio y sodio (ENRESA 2006). Los ensayos duraron 12 años. Ambas celdas se hidrataron con agua granítica de baja salinidad (0,2‰), cuya composición química simula el agua que satura la barrera en un depósito excavado en roca granítica.

Al finalizar los ensayos se realizaron diversas determinaciones en muestras tomadas a lo largo de las columnas de bentonita. El contenido de sales solubles se determinó en extractos acuosos de relación S:L 1:16. La determinación de los cationes de cambio se llevó a cabo empleando una disolución de nitrato de cesio 0,5 N.

RESULTADOS POST MÓRTEM

Al final de los ensayos en ambas columnas se registró una disminución de humedad desde la parte superior a la inferior, mucho más acusada en el caso del ensayo GT40, en el que los 10 cm más próximos al calentador se mantuvieron por debajo de la humedad inicial, probablemente por fugas de vapor a través de la base de la celda. La densidad seca siguió un comportamiento inverso, ya que las partes más hidratadas hincharon considerablemente, por lo que se produjo una disminución de densidad en ellas. Los grados de saturación finales fueron inferiores al 100% (Villar et al., 2014, 2015).

Los extractos acuosos dan una aproximación a la composición del agua de poro. En las dos celdas se observó un incremento de la concentración de especies solubles Na^+ y Cl^- hacia el calentador. Este incremento fue algo más acusado en la celda GT40 ya que el gradiente térmico habría favorecido el movimiento de agua, y con ella la de estos iones hacia la base de la columna, con la excepción de la sección más próxima al calentador donde se observa un descenso de la concentración. En al menos los 10 cm más próximos a la superficie de hidratación de las dos celdas la concentración de ambos iones disminuye sustancialmente con respecto a la inicial, con el Cl^- prácticamente desapareciendo en el caso de la celda GT40. La concentración de sulfato en la zona cercana a la hidratación es también mínima. Se produce un claro incremento de concentración en la parte media de la columna, descendiendo hasta concentraciones similares a la de referencia en la zona cercana al calentador (Fig. 1). Este aumento en la parte central puede ser debido a la acumulación de sales solubles precipitadas como el yeso o la anhidrita. Por otra parte, la alcalinidad y el pH de los extractos acuosos aumentaron significativamente en las áreas hidratadas así como en el contacto con el calentador de la celda GT40.

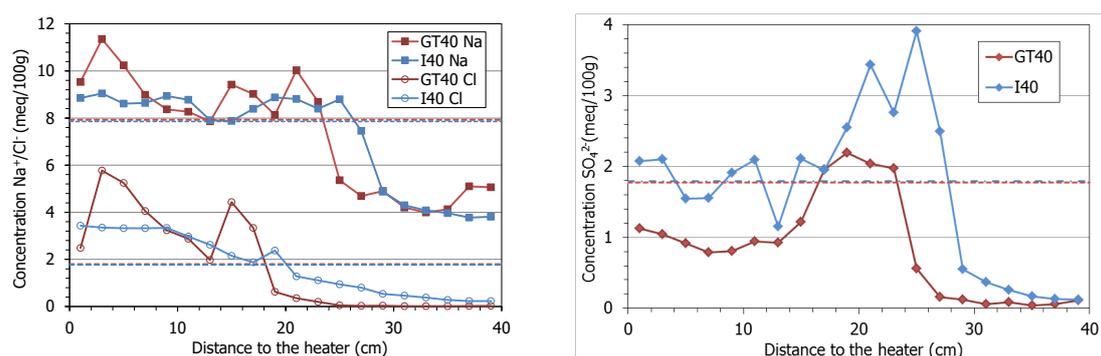


Fig 1. Concentración (a) Na^+ y Cl^- y (b) SO_4^{2-} medido en los extractos acuosos relación 1:16 (S:L) de las celdas.

El complejo de cambio de la esmectita también se vio modificado en ambas celdas. El sodio intercambiable aumentó en las áreas hidratadas en la celda GT40 y se mantuvo prácticamente constante a lo largo de toda la columna en la I40. El calcio y el magnesio intercambiables, por el contrario, disminuyeron en ambas celdas en las zonas de hidratación, especialmente este último en la GT40. En esta celda se observó también una gran disminución de magnesio intercambiable en el contacto con el calentador y un incremento llamativo en la mitad de la celda (quizá asociado a una fuga de vapor a través del orificio para la inserción de un sensor). En la celda isoterma tanto el calcio como el magnesio intercambiable aumentaron en las zonas menos hidratadas.

CONCLUSIONES

La hidratación causa la disolución de especies y su movimiento por advección, haciendo que la salinidad de las muestras más cercanas al calentador fuera mayor que la inicial debido a la concentración de las especies solubles en esta área. La disolución de especies con Na^+ en la zona más hidratada de la columna provocaría la entrada de parte de ese Na^+ al intercambiador, reemplazando Mg^{2+} , particularmente en el caso de la celda caliente. A lo largo de la columna el efecto del gradiente térmico solo parece manifestarse favoreciendo una mayor intensidad de los procesos de transporte y reacción (movimiento de especies, intercambio catiónico). Solo en la sección más próxima al calentador se aprecian claras diferencias entre las dos columnas, lo que es probablemente debido a que es la zona donde la diferencia de temperatura es más importante entre las celdas, y se alcanzan temperaturas mayores de 80 °C. A la hora de extrapolar los resultados a los de un ensayo a gran escala se debe considerar que en este prototipo se dispersa calor lateralmente, por lo que las temperaturas son menores que en el caso real.

REFERENCIAS

- ENRESA (2006): FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994-2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/2006, Madrid, 590 p.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Martín, P.L., Romero, F.J., Iglesias, R.J. (2014): Efecto del gradiente termo-hidráulico sobre el estado físico de bentonita compactada. XXIII Reunión SEA, Libro de resúmenes, 79-80.
- Villar, M.V., Romero, F.J., Gómez-Espina, R., Martín, P.L., Iglesias, R.J. (2015): Effect of thermo-hydraulic gradients on the physical state and geochemistry of compacted bentonite. Euroclay 2015, Book of abstracts, 326.



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



Universidad
de Jaén



Patrocinadores



Universidad
de Jaén



CEACTEMA
CENTRO DE ESTUDIOS AVANZADOS
EN CIENCIAS DE LA TIERRA,
ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

