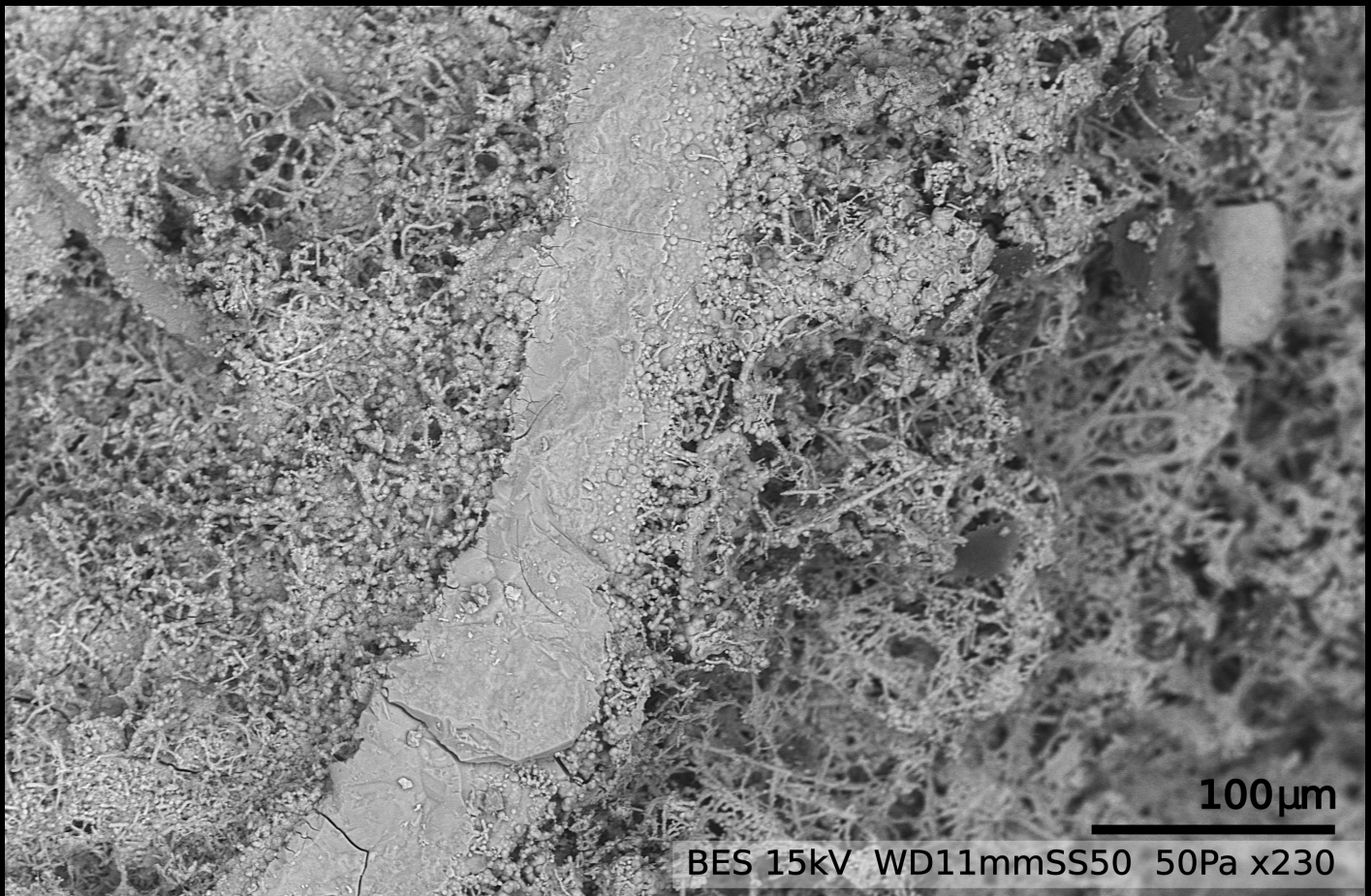


SEM 2026

XLII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía

Madrid, 11 de junio

Fosfatos estudiados por Pilar Mata en uno de sus últimos trabajos científicos.
Imagen en electrones retrodispersados obtenida por microscopía electrónica.



macla



I. Sumario

VI. Presentación

VII. Pilar Mata (1963-2024). *In Memoriam*

VIII. Comité Organizador y Equipo Editorial

CONFERENCIA PLENARIA

1. Mineralogía del enriquecimiento de REY, Sc y Ga en bauxitas kársticas: ¿qué sabemos y qué nos falta por conocer?

Joaquín A. Proenza

COMUNICACIONES

3. Efectos retrógrados en esquistos afectados por la Falla de Padul

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

5. Carbonatación mineral de yeso para un desarrollo de material sostenible

Natasha C. Acosta Pérez, Carlos Pimentel, German Montes-Hernández, Pablo Almarza-Cifuentes, Matthias Kellermeier, Alexander E.S. Van Driessche

7. Influencia del tratamiento mecanoquímico en las propiedades estructurales, composicionales y texturales de la magnesita

Pedro Álvarez Lloret, André Jorge Pinto, María de Uribe-Zorita, Javier F. Reynes

9. Variabilidad de la firma hiperespectral en función del tratamiento de muestras petrológicas: implicaciones metodológicas

Carmen María Álvarez-Redondo, Mercedes Suárez, Teresa Llorens González, Javier Martínez-Martínez

11. Divergent effects of PVC-microplastics on arsenic and mercury dynamics in a contaminated soil-plant system

Diego Baragaño, Gildas Ratié

13. Proyectos de divulgación científica "Ciencias de la Tierra e impacto Social"

Cinta Barba-Brioso, Joaquín Delgado Rodríguez

15. First Evidence of a Gold-Bearing Skarn Deposit in the Catalan Coastal Ranges

Maria Barranco-García, Adrià Sánchez-Bort, Laura Domingo-Cazorla, Biel Boixader-Pons, Arlet González-Garriga, Sara Rodríguez, Marçal Montplet-Matas, Daniel Meroño, Isaac Corral, Dídac Navarro-Ciurana

17. Caracterización de helvina procedente de pegmatitas de Malpartida (Guarda, Portugal)

Santos Barrios Sánchez, José Manuel Compañía Prieto, Ángel Santamaría López, Fernando Sánchez Cuadrado, Enrique Ortiz de Zárate

19. Papel de la sílice en la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio a partir de precursores amorfos

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

21. Evidencia del papel del carbonato de calcio y magnesio amorfo en la formación de dolomita y magnesita

Sarah Bonilla-Correa, Encarnación Ruiz-Agudo, Concepción Jiménez de Cisneros, Cristina Liñán-Baena, Isabel Sánchez Almazo, Carlos Rodríguez-Navarro, María P. Asta



23. Mineralogía de arcillas en la transición continental-marino durante el Episodio Pluvial del Carniense (CPE), este de Iberia

Isabel Boullosa, José F. Barrenechea, José López-Gómez

25. Assessment of the adsorption capacity of sepiolite for antimony(III)

Marina Campos-Ballesteros, Esther Álvarez-Ayuso

27. Evaluating the adsorption capacity of antimony(III) on palygorskite

Marina Campos-Ballesteros, Esther Álvarez-Ayuso

29. Potencial de la meteorización mejorada para la captura de CO₂

Marina Campos-Gómez, Noé García-Martínez, Idael Francisco Blanco-Quintero, Liam Bullock, David Benavente

31. Primeras evidencias de contaminación cortical de fundidos basálticos en Campos de Calatrava (CVC)

Marina Campos-Gómez, Idael Francisco Blanco-Quintero, José María González-Jiménez

33. Captura mineral de CO₂ mediante carbonatación hidrotermal de dunita

Alma Casado Ortiz, Javier F. Reynes, María de Uribe-Zorita, Pedro Álvarez Lloret

35. Análisis textural de cromititas del Complejo Ígneo de Koitelainen, Finlandia

Mario Alessandro Ciccone, Rubén Piña, José María González-Jiménez, Lorena Ortega, Lola Yesares, Tuomo Karinen, Irmeli Huovinen, Fernando Gervilla

37. Hydrothermal synthesis of zeolitized aggregates from construction and demolition waste

Noelia Cotón, Amira Cherif, Jacinto Alonso-Azcárate, José Manuel Moreno-Maroto

39. Síntesis abiótica a temperatura ambiente de amoniojarosita, (NH₄)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆

Ángel Crespo López, Carlos M. Pina

41. Caracterización de inclusiones minerales en una esmeralda brasileña

Leyre del Molino, Sara Marcos, Enma Olmedo, Daniel Robles, Diego Postigo, María Rivera, Alicia Agea, Diego Cid, André Pinto, Carlos Pimentel, Nuria Sánchez-Pastor

43. SEM-MAD: creación de una nueva agrupación estudiantil para impulsar la mineralogía entre estudiantes y jóvenes investigadores

Rodrigo Díez, Alicia Agea, Alba Alonso, Iván Araujo, Juan Arribas, Diego Cid, Elisa Cuevas, Ana María Custodio, Camila Fernández, Mauro Ledesma, Leyre del Molino, Luis Diego Onetiu, Enaitz Marcos, Sara Marcos, Carlos Martínez, Daniela Meléndez, Enma Olmedo, Marta Pastor, Adrián Perera, Lucía Porras, Diego Postigo, María Rivera, Daniel Robles, Rubén Rojas, Sergio Saugar, Rafael Serrano, Andrea Velasco, Carlos Pimentel, Nuria Sánchez-Pastor

45. Las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana) y su enriquecimiento anómalo en tierras raras

Diego Domínguez-Carretero, Cristina Villanova-de-Benavent, Lisard Torró, Thomas Aiglsperger, Àngel Tisora, Núria Pujol-Solà, Australia Ramírez, Jesús Rodríguez, Joaquín A. Proenza

47. Preliminary geochemical analysis and mineral micro-inclusions in alluvial gold from the Roman mining area of Pino del Oro (Zamora)

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



49. Transición de VMS a pórfidos-epitermales: ejemplo del arco intraoceánico Macuchi, Ecuador
Darío Fuentes, César Witt, Fabián Villares, Jorge Iglesias, Joaquín A. Proenza

51. Compositional variations of white mica in the LCT Bermellar pegmatite (Central Iberian Zone, Spain)

Joana Graells i Simarro, Teresa Llorens González, Grace Estefanía Ruiz Moya, Alejandro Díez-Montes, Susana María Timón Sánchez

53. Caracterización de las serpentinitas de la mélange de Puerto Nuevo, Península de Vizcaíno (NW de México)

Candela M. Herrero-Marín, Vanessa Colás, Manuel Contreras-López, Luis J. Gutiérrez-Trejo, Elisa Fitz-Díaz

55. Vermiculitas tratadas hidrotermalmente: capacidad de adsorción de CO₂ e implicaciones geológicas

Ayoub Lahchich, Pedro Alvarez Lloret, Javier F. Reynes, Celia Marcos

57. Entre gigantes: origen y evolución del sistema IOCG de Cobrepampa, distrito Marcona-Mina Justa

Ignacio Ledesma, Fernando Tornos, Jérémie Malecki, Aratz Beranoaguirre, Holly J. Stein

59. Preliminary characterization of the Sn-Ta-Nb-Ti oxides in the quartz veins of the Pedroso de Acím granite cupola (Central Iberian Zone)

Teresa Llorens González, Francisco Javier López Moro, Rubén Díez Fernández, Alejandro Díez-Montes, Enrique Merino Martínez, Susana M^a Timón Sánchez

61. Análisis de la varianza (ANOVA) para estimar los factores que influyen en la porosidad de los ladrillos elaborados con ceniza volcánica

María López Gómez, Giuseppe Cultrone

63. Control composicional sobre el polimorfismo orden-desorden en feldespatos potásicos de rocas plutónicas del domo del Tormes (España)

Francisco Javier López-Moro

65. Estudio preliminar de residuos industriales como reactivos en sistemas de tratamiento pasivo DAS

Olivia Lozano Soria, Cinta Barba Brioso, Adolfo Miras Ruiz, Patricia Aparicio Fernández, Joaquín Delgado Rodríguez

67. Vermiculita activada como material antiadhesivo para el control de Listeria monocytogenes sin liberación de agentes biocidas

Celia Marcos, Pedro Álvarez-Lloret, Elisa M. Miguélez, Felipe Lombó

69. Caracterización mineralógica del dique de granito porfídico de Bustarviejo (Madrid, España)

Carlos Martínez Delgado, Lucía Porras García-Arroyo, Rubén Rojas Maganto, Mauro Ledesma Llorente, Chang Liu, María Sol López De Andrés

71. Caracterización de depósitos secundarios de chimeneas de calcinación (Mazarrón, Murcia)

Iker Martínez-del-Pozo, Inmaculada Ferri-Moreno, Xabier Arroyo, Paula Hernández-Prieto, Raquel Herrera Espada, Alba Martínez-Coronado, Mari Luz García-Lorenzo, José María Esbrí



73. Formación temprana de recubrimientos silíceos en calcarenitas expuestas en distintos contextos climáticos

Javier Martínez-Martínez, Berta Ordóñez-Casado, Eduardo Molina-Piernas, Anna Echeverría, Sky Vías-Varela, Miguel Gómez-Heras

75. Análisis multimétodo (petrográfico, mineralógico e isotópico) de mármoles blancos del foro romano de Segobriga (Cuenca): implicaciones para su procedencia

Javier Martínez-Martínez, Ramón Jiménez-Martínez, Javier Luengo, Rosario Cebrián

77. Revisión pictórica de inclusiones en minerales en una colección docente de gemología

Daniela Meléndez, Andrea Velasco, Ana M^a Custodio, Luis Diego Onetiu, Elisa Cuevas, Alba Alonso, Rafael Serrano, Nuria Sánchez-Pastor, Carlos Pimentel

79. Primera evidencia de un yacimiento de tipo MVT enriquecido en Co en la Cordillera Costera Catalana

Izan Membrive-Zurita, Irene Bermúdez-García, David Medina-Munuera, Alejandro Martín, Roc Puig-Hernández, Eloi Guerrero, Mercè Corbella, Isaac Corral, Dídac Navarro-Ciurana

81. Crecimiento epitaxial de jarosita sobre barita como resultado de la lixiviación ácida

Juan Morales, José Manuel Astilleros, Carlos Pérez Garrido, Juan Carlos Fernández-Caliani, Lurdes Fernández-Díaz

83. Evolución mineralógica de recubrimientos de residuos radiactivos confinados en medio arcilloso

Ana Nicolás del Peral, Mercedes Regadío García, Jaime Cuevas Rodríguez

85. Síntesis directa de wollastonita-2M partiendo de ceniza de cáscara de arroz y caliza, y caracterización del producto obtenido

Daniela Novembre, Domingo Gimeno, Lucia Marinangeli, Anna Chiara Tangari, Gianluigi Rosatelli, Michele Ciulla, Pietro di Profio, Mario Luigi Rainone, Monia Calista

87. Síntesis de analcima empleando ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice amorfa reactiva

Daniela Novembre, Domingo Gimeno, Lucia Marinangeli, Anna Chiara Tangari, Gianluigi Rosatelli, Michele Ciulla, Pietro di Profio

89. Formación de carbonato cálcico amorfo inducida por bacterias sulfato-reductoras (Desulfovibrio vulgaris)

Aurélien Pace, Arthur Adams, Antonio García-Alix, Anders Meibom, María P. Asta

91. Análisis FRXp de pegmatitas enriquecidas en litio del sondeo SN-4 de Las Navas (Cáceres)

Marta Pastor Garrido, Enrique Merino-Martínez, Javier González Blázquez

93. Landslide-induced dispersion of arsenic-rich mining wastes in abandoned mining areas

David Pérez-Frías, Eleonora Espín-Herrera, Daniel Vázquez-Tarrío, Bryan Salgado-Almeida, Diego Baragaño

95. Estudio de la química mineral de las lavas del clúster volcánico monogenético La Negrillar, Chile

Cristian Pérez-Granda, Patricia Larrea, Vanessa Colás, Felipe Valdebenito, Matías Espinoza, Sergio Salinas



97. Non-stoichiometric hydroxycarbonate solid solutions as reaction products of serpentine carbonation

André Jorge Pinto, Nuria Sánchez-Pastor, Carlos Pimentel Guerra, Pedro Álvarez-Lloret

99. Evaluación experimental de la interacción H₂ - sal: caracterización mediante SEM de un material de referencia

Sara Roces, Timea Kovács, Carolina Díaz, Fabián Suárez-García, Berta Ordóñez-Casado, Sergio Llana-Fúnez, Edgar Berrezueta

101. Short range Ca-Ba order-disorder in double carbonates

Alejandro Ruiz Fernández, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández-Díaz, Francisco Javier García García

103. Caracterización geoquímica, mineralógica y textural preliminar de un dique pegmatítico de La Canalita (Salamanca)

Grace Ruiz-Moya, Teresa Llorens-González, Agustina Fernández-Fernández, Alejandro Díez-Montes, Susana Timón-Sánchez

105. Geochemical monitoring of suspended sediment transport in a mercury-mining impacted fluvial system

Bryan Salgado-Almeida, María Antonia López-Antón, David Pérez, Daniel Vázquez-Tarrio, Noemí Quintanal, Diego Baragaño

107. Los Fosfato-Sulfatos de Aluminio en el yacimiento de Madriguera, Segovia. Resultados preliminares

Adrián San Cipriano, Ángel Santamaría López, Mercedes Suárez

109. Provenance of Permian sediments in the Moatize-Minjova Basin (Lower Karoo, Mozambique): Insights from geochemistry and Sr-Nd isotopes

Raul Santos Jorge, Paulo Fernandes, Zélia Pereira, José Francisco Santos, Gilda Lopes, João Marques

111. Relaciones texturales y genéticas entre casiterita y fases de Ti-Nb-Ta en pegmatitas del distrito Morille-Martinamor (Salamanca)

Héctor Sanz García, Daniel Bermejo, Lorena Ortega, Elena Crespo

113. Monacitas en bauxitas kársticas

Àngel Tisora, Cristina Villanova-de-Benavent, Diego Domínguez-Carretero, Oriol Vilanova-Pagès, Lisard Torró, Thomas Aiglsperger, Xavier Llovet, Joaquín A. Proenza

115. Estudio preliminar de las costras ferromanganesianas del relleno pelágico de diques neptúnicos de la Unidad de Montecorto

Sky Vías-Varela, Antonio Checa González, Agustín Martín Algarra

117. Mineralizaciones de tierras raras en las bauxitas kársticas de Cejo de la Grieta (Murcia)

Cristina Villanova-de-Benavent, Àngel Tisora, Diego Domínguez-Carretero, Telm Bover Arnal, Oriol Vilanova, Idael F. Blanco-Quintero, David Benavente, Xavier Llovet, Joaquín A. Proenza

119. Modificadores de la cristalización de sales en medios porosos contaminados con sales dobles

Blanca Zarzalejos Vicens, Miguel Gómez Heras, Encarnación Ruiz-Agudo

Presentación

La XLII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía ha tenido lugar en Madrid el día 11 de junio de 2026, organizada por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). Como en ediciones anteriores, este encuentro ha constituido una excelente oportunidad para reunir a investigadores, profesionales y estudiantes dedicados los distintos campos de la Mineralogía, la Petrología y la Geoquímica.

La reunión ha contado con la participación de 112 inscritos procedentes de 15 instituciones nacionales y 3 internacionales de Francia, Portugal e Italia, y en ella se han presentado 60 contribuciones científicas que se recogen en el presente volumen de MACLA. Los trabajos presentados han abordado temáticas diversas, entre las que se incluyen el estudio de los recursos minerales, el desarrollo de nuevas metodologías y técnicas de caracterización mineralógica, la mineralogía y geoquímica ambiental, la mineralogía aplicada a las ciencias del patrimonio, la petrogénesis y otros aspectos relacionados con el conocimiento de los materiales geológicos y los procesos que los generan y transforman. La amplitud y calidad de las contribuciones presentadas han puesto nuevamente de manifiesto el dinamismo de nuestra comunidad científica y la creciente integración de enfoques multidisciplinarios.

En esta ocasión, la reunión ha estado encabezada por una conferencia plenaria llevada a cabo por Joaquín A. Proenza, catedrático del Departamento de Mineralogía, Petrología y Geología Aplicada de la Universitat de Barcelona: "Mineralogía del enriquecimiento de REY, Sc y Ga en bauxitas kársticas: ¿qué sabemos y qué nos falta por conocer?".

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía por su apoyo y confianza, al Comité Científico por el trabajo realizado y a los organizadores de reuniones anteriores por sus consejos y ayuda durante la preparación de este encuentro. Sin embargo, merece una mención especial la labor del Comité Organizador que, de forma desinteresada, ha dado forma al evento y han contribuido decisivamente al éxito de esta edición.

Finalmente, queremos agradecer a todos los autores su contribución a este volumen y a todos los participantes su asistencia y entusiasmo. Confiamos en que los trabajos aquí reunidos constituyan una valiosa aportación al conocimiento científico.

Susana M. Timón y Javier Martínez Martínez

Coordinadores de la XLII Reunión Científica de la SEM 2026

Instituto Geológico y Minero de España, IGME-CSIC



Pilar Mata (1963-2024).

In Memoriam

Este volumen de MACLA y la XLII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía están dedicados a la memoria de M^a Pilar Mata Campos, compañera cuya ausencia sigue siendo profundamente sentida.

Pilar desarrolló una dilatada trayectoria científica vinculada a distintas instituciones que marcaron su recorrido profesional. Tras su formación investigadora y una estancia posdoctoral en la Universidad de Michigan, ejerció como profesora en la Universidad de Zaragoza y posteriormente como profesora titular en la Universidad de Cádiz, antes de incorporarse al Instituto Geológico y Minero de España, donde desarrolló la última etapa de su carrera científica. Sus investigaciones abarcaron la mineralogía, la mineralogía de arcillas y la geoquímica de materiales sedimentarios y metamórficos, aunque una parte especialmente significativa de su trabajo estuvo dedicada al estudio de registros paleoclimáticos y paleoambientales conservados en sedimentos lacustres y marinos, así como en testigos de sondeos. Las campañas de muestreo en lagos, las expediciones oceanográficas y el trabajo con las colecciones de la Litoteca del IGME en Peñarroya-Pueblonuevo constituyeron algunas de las actividades científicas con las que más disfrutó a lo largo de su carrera.

Además de su actividad investigadora, desempeñó importantes responsabilidades de gestión científica y técnica en el IGME, impulsando infraestructuras y servicios que continúan siendo herramientas fundamentales para numerosos investigadores.

Su compromiso con la Sociedad Española de Mineralogía fue igualmente destacable. Durante años formó parte de la Junta Directiva y colaboró activamente en numerosas iniciativas promovidas por la Sociedad, contribuyendo a fortalecer una comunidad científica que siempre consideró esencial para el desarrollo de nuestras disciplinas.

Quienes compartimos reuniones, proyectos o conversaciones con Pilar recordamos especialmente su energía inagotable, su curiosidad intelectual y sus firmes convicciones acerca de aquello que consideraba mejor para la colectividad. Defendía sus ideas con pasión y honestidad, participaba activamente en los debates y dedicaba generosamente su tiempo a impulsar proyectos e iniciativas en beneficio de la comunidad científica.

La imagen que ilustra la portada de este volumen procede de uno de sus últimos trabajos realizados con el Microscopio Electrónico de Barrido del IGME-CSIC y resume, de algún modo, dos facetas especialmente relevantes de su labor profesional. Por una parte, Pilar impulsó la instalación, puesta a punto y consolidación de este equipamiento (el Microscopio Electrónico de Barrido) como un servicio científico de referencia para el Instituto. Por otra, las muestras representadas proceden de una campaña oceanográfica dirigida por el Instituto Español de Oceanografía, evocando una de las líneas de investigación que más disfrutó y a la que dedicó una parte importante de su actividad científica. No resulta casual que la imagen elegida para este volumen reúna precisamente dos de los ámbitos a los que Pilar dedicó tantos esfuerzos: el desarrollo de capacidades científicas dentro del IGME y el estudio de los registros sedimentarios obtenidos en campañas oceanográficas.

La mejor forma de honrar su memoria es continuar desarrollando una comunidad científica abierta, colaborativa y comprometida con la excelencia, valores que Pilar defendió con convicción a lo largo de toda su vida profesional. Gracias, Pilar, por todo lo que aportaste a la Mineralogía española, a la Sociedad Española de Mineralogía y a quienes tuvimos el placer de coincidir contigo.

Comité Organizador.

Coordinadores de la reunión

Susana M^a Timón Sánchez

Javier Martínez Martínez

Vocales

Carmen María Álvarez Redondo

Alejandro Díez Montes

César Husillos Rodríguez

Rafael Navarro Domínguez

Teresa Llorens González

Francisco Javier López Moro

Grace Estefanía Ruíz Moya

Sky Vías Varela



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

<http://www.seminera.es>

EQUIPO EDITORIAL MACLA

Directores:

Nuria Sánchez Pastor
Javier García Rivas

Consejo de redacción:

Susana M^a Timón Sánchez
Javier Martínez Martínez

Comité Científico:

Juntas directivas de la SEM
Comité organizador

DISEÑO: Soma Dixital, S.L.

MAQUETACIÓN

Nuria Sánchez Pastor
Javier García Rivas

ISSN 2659-9864

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

Mineralogía del enriquecimiento de REY, Sc y Ga en bauxitas kársticas: ¿qué sabemos y qué nos falta por conocer?

Joaquín A. Proenza (1*)

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

* corresponding author: japroenza@ub.edu

Palabras Clave: Bauxitas kársticas, Tierras Raras, Galio, Escandio. **Key Words:** Karst bauxites, Rare earth elements, Gallium, Scandium.

INTRODUCCIÓN

Entre las materias primas más críticas se encuentran los elementos del grupo de las tierras raras (incluido el itrio; *rare-earth elements and yttrium*, REY), el galio y el escandio. Estos metales se utilizan en aplicaciones estratégicas, que abarcan desde tecnologías energéticas de bajas emisiones de carbono, electrónica, inteligencia artificial, robótica y computación cuántica, hasta sistemas aeroespaciales y de defensa. La importancia económica y el carácter estratégico de estos metales, unidos a la elevada concentración de sus cadenas de suministro, han incrementado de forma notable su relevancia en los debates actuales sobre seguridad energética y económica (International Energy Agency, 2026). En este contexto, la diversificación de las fuentes primarias de estos metales críticos se convierte en una cuestión clave de autonomía estratégica y seguridad nacional. Esta contribución presenta una revisión del estado actual del conocimiento sobre la geoquímica y mineralogía de los REY, Ga y Sc en los depósitos de bauxitas kársticas, utilizando como ejemplos depósitos de la Sierra de Bahoruco (suroeste de la República Dominicana) y de la Península Ibérica.

REY EN BAUXITAS KÁRSTICAS

Los denominados “depósitos no convencionales” de REY han suscitado un creciente interés tanto científico como económico. Entre ellos, destacan los depósitos de bauxitas kársticas, que actualmente se consideran un objetivo de exploración especialmente atractivo (Domínguez-Carretero et al., 2026 y referencias incluidas). Las principales fases portadoras de REY incluyen oxihidróxidos de Al (gibbsita, böhmite, nordstrandita, diásporo) y minerales del grupo de las arcillas (principalmente caolinita), anatasa y oxihidróxidos de Fe; además de minerales específicos de REY, como fosfatos (monacita, xenotima, rabdofana, churchita, florencita, crandallita, goyazita), carbonatos (bastnäsita, parisita, sinchisita, tenerita) y óxidos (cerianita) (p.ej., Villanova de Benavent et al., 2023; Domínguez-Carretero et al., 2026 y referencias incluidas). Los depósitos de bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco presentan un enriquecimiento excepcional en REY, con medianas superiores a 1400 ppm y valores máximos cercanos al 3 % en peso (Villanova-de-Benavent et al., 2023; Domínguez-Carretero et al., 2026). Los REY se concentran principalmente en los oxihidróxidos de Al, donde se infiere que están adsorbidos; y en fases propias de REY, como fosfatos relictos y autigénicos (principalmente monacita y xenotima) y carbonatos autigénicos de la serie polisomática bastnäsita-synchisita. Este grado de enriquecimiento es poco común en bauxitas kársticas mediterráneas, como las de la Península Ibérica, donde los contenidos totales de REY en los depósitos estudiados suelen ser inferiores (mediana < 400 ppm).

Ga EN BAUXITAS KÁRSTICAS

Las bauxitas kársticas presentan contenidos de Ga que oscilan entre <10 y 180 ppm, con un valor medio de 58 ppm. Los datos disponibles indican que el hidróxido de Ga constituye la especie predominante en soluciones meteóricas durante los procesos de bauxitización y que, en un intervalo de pH comprendido entre 3 y 7, exhibe una solubilidad superior a la del hidróxido de Al. En consecuencia, bajo condiciones ácidas, el Ga presenta una movilidad significativamente mayor que el Al. Las principales fases portadoras de Ga son los oxihidróxidos de Al, en los que

el Ga puede incorporarse mediante sustitución isomórfica del Al^{3+} , favorecida por la similitud de sus radios iónicos, y/o adsorción. En perfiles de bauxitización evolucionados, donde la solubilidad del Ga es reducida, este elemento puede incorporarse en rutilo y hematites. A diferencia de lo observado para los contenidos de REY, los depósitos de bauxitas kársticas de la Península Ibérica, así como los de otras regiones mediterráneas, presentan un mayor enriquecimiento en Ga (mediana de 54 ppm, y con valores máximos de hasta 200 ppm) en comparación con los estudiados en la Sierra de Bahoruco (mediana de 38 ppm).

Sc EN BAUXITAS KÁRSTICAS

Los depósitos de bauxitas kársticas también pueden presentar enriquecimientos significativos en Sc, en algunos las concentraciones son superiores a 100 ppm. Durante el proceso Bayer, el Sc (de manera análoga a los REY) tiende a acumularse en los lodos rojos producidos (Vind et al., 2018). Según estos autores, el Sc se localiza principalmente en hematites, goethita y zircón.

En el caso de las bauxitas de la Sierra de Bahoruco, los contenidos de Sc alcanzan valores de hasta 150 ppm (con una mediana de 66 ppm), comparables a las de los depósitos lateríticos de Ni-Co de los que actualmente se extrae Sc. Las principales menas de Sc en los depósitos de la Sierra de Bahoruco son los oxihidróxidos de Al (hasta 190 ppm) y los oxihidróxidos de Mn (hasta 170 ppm). Aunque actualmente no se extrae Sc de menas bauxíticas, algunos trabajos recientes indican que su recuperación puede ser viable económicamente como subproducto de la minería de Al (p.ej., Domínguez-Carretero et al., 2026). Este grado de enriquecimiento no ha sido documentado en los depósitos de la Península Ibérica (mediana < 40 ppm).

CONSIDERACIONES FINALES

Actualmente, se reconoce que las bauxitas kársticas pueden constituir una fuente relevante de REY, Ga y Sc, con potencial para su recuperación como subproductos de la explotación del Al. En yacimientos excepcionalmente enriquecidos, como los de la Sierra de Bahoruco, estos elementos podrían incluso llegar a representar el objetivo principal de la actividad minera. La variabilidad en los contenidos de REY entre los distintos cinturones de bauxitas kársticas está controlada por la composición del protolito, los procesos de transporte y las condiciones fisicoquímicas durante el proceso de bauxitización. Los minerales de mena de REY incluyen oxihidróxidos de Al (mena principal), caolinita y anatasa; así como fosfatos y carbonatos de REY, tanto primarios (relictos) como secundarios (autigénicos). En el caso del Ga, las fases portadoras dominantes comprenden oxihidróxidos de Al y hematites, y tentativamente rutilo, mientras que el Sc se encuentra predominantemente asociado a hematites, goethita, zircón y oxihidróxidos de Al y Mn.

No obstante, persisten lagunas de conocimiento relevantes, entre las que destacan: i) la distribución y estabilidad de los fosfatos y carbonatos de REY; ii) el aparente predominio de la monacita relictica sobre la autigénica; iii) la especiación de REY, Ga y Sc en los minerales portadores; iv) las condiciones de pH/Eh bajo las cuales se han formado estas mineralizaciones de metales críticos; y v) la capacidad de adsorción de los oxihidróxidos de Al respecto a los REY, así como los mecanismos de retención implicados en este proceso.

REFERENCIAS

- Domínguez-Carretero, D., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Pujol-Solà, N., Llovet, X., Bover-Arnal, T., Tisora, À., Domènech, C., Ramírez, A., Rodríguez, J., Dold, B., Proenza, J.A. (2026): The hyper-enriched rare earth elements karst bauxites of the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic. *Econ. Geol.*, in press. DOI: 10.5382/econgeo.5214.
- International Energy Agency (2026): Rare Earth Elements, Pathways to secure and diversified supply chains. Paris, 104 p.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., Domènech, C., Domínguez-Carretero, D., Llovet, X., Suñer, P., Ramírez, A., Rodríguez, J. (2023): REE ultra-rich karst bauxite deposits in the Pedernales Peninsula, Dominican Republic: Mineralogy of REE phosphates and carbonates. *Ore Geol. Rev.*, **157**, 105422.
- Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P.E., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Panias, D. (2018): Rare earth element phases in bauxite residue. *Minerals*, **8**, 77.

Efectos retrógrados en esquistos afectados por la Falla de Padul

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

(1) Departamento de Geología y CEACTEMA, Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España)

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

* corresponding author: miabad@ujaen.es

Palabras Clave: Brecha, Caolinita, Cordillera Bética, SEM. **Key Words:** Breccia, Kaolinite, Betic Cordillera, SEM.

INTRODUCCIÓN

La Falla de Padul es una de las fallas activas de la Zona Interna de la Cordillera Bética (sur de la península ibérica), a consecuencia de la convergencia entre las placas euroasiática y africana durante la Orogenia Alpina. Abad et al. (2022) identificaron minerales de la arcilla autigénicos en las rocas de falla carbonatadas (clorita, talco y esmectita), como consecuencia de procesos de interacción fluido-roca a temperaturas por debajo de los 220 °C. En esta ocasión, se ha estudiado un afloramiento de rocas metapelíticas afectadas por esta falla y que se encuentran estratigráficamente por debajo de las rocas carbonatadas estudiadas previamente. Este afloramiento permite el estudio de los procesos de transformación mineral y química que han experimentado los esquistos como consecuencia del metamorfismo dinámico promovido por el desarrollo de esta zona de falla de carácter extensional en un ambiente de baja temperatura.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y MATERIALES

La Falla de Padul separa los relieves de Sierra Nevada (bloque de muro) del graben de Padul (bloque de techo). La actividad reciente de la misma la evidencia el escarpe continuo que la caracteriza sobre las dolomías triásicas alpujarrides. Tiene una longitud aproximada de 13 km, dirección NW-SE y un buzamiento predominante de unos 60-65° SW. Los materiales que se han muestreado en las inmediaciones del plano de falla son esquistos oscuros correspondientes al isleo tectónico de La Guindalera (Aldaya et al., 1979), de edad pérmico-triásico inferior y que corresponden a los términos más bajos de la Unidad de Los Guajares (Sanz de Galdeano y López-Garrido, 2003). Para la investigación se han tomado un total de 10 muestras, entre rocas de falla y roca fresca, en un afloramiento conocido como La Romera, en la terminación NW de la Sierra del Manar. Los esquistos son fácilmente reconocibles por su textura foliada y por su brillo debido a su alto contenido en micas. Sin embargo, en la zona de falla, su textura es brechoide.

RESULTADOS

El protolito de las rocas de falla está formado por albita, cuarzo, mica, algo de clorita y, puntualmente, paragonita, andalucita y caolinita. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) muestran la presencia de dos tipos de micas (moscovita y fengita), granates tipo almandino, estauroлита, óxidos como ilmenita y zircón y apatito. También se identificaron distintos tipos de feldespatos con cantidades variables de K-Na y/o Ca y clorita rica en Mg. La presencia de caolinita se detectó en algunos huecos a lo largo de la foliación de los esquistos, junto a clorita, óxidos y esmectita. Las rocas de falla (brechas en adelante), presentan, sin embargo, una diversidad mineral claramente menor, además de una textura muy distinta. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X apuntan a la presencia esencialmente de cuarzo, mica, caolinita y algo de clorita. El estudio con el SEM-EDS completa esta caracterización mostrando tres tipos de micas: fengita, moscovita y paragonita y algunos óxidos. No se han identificado granates, albita y aluminosilicatos como la andalucita y estauroлита que sí están presentes en el protolito. Desde el punto de vista textural son rocas heterométricas, con clastos de esquistos de menos de medio cm, inmersos en una matriz de grano muy fino. En imágenes de electrones retrodispersados de SEM (BSE) se observan algunas venas y zonas de matriz ricas en caolinita. En relación al contenido en elementos mayoritarios hay claras diferencias entre los esquistos y las brechas, con un incremento notable en SiO₂ (< 67 wt.% en el protolito y valores siempre > 76 wt.% en las brechas analizadas). El contenido en Al₂O₃ sin embargo, disminuye de 20 wt.% (protolito) a 8 wt.% (brechas) y también disminuye en las brechas el contenido en Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O y TiO₂.

En cuanto a los elementos traza, los contenidos son más altos en el protolito que en la brecha, especialmente en algunos elementos como Li, Cs, Sr, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Ta, Sn, Pb y Th. De acuerdo con esto, cabe destacar que el factor de enriquecimiento (EF) calculado para el Pb es entre 3 y 8 para el protolito y para dos de las brechas (EF >3 indica enriquecimiento detectable respecto al contenido promedio de ese elemento en la corteza; Algeo y Tribovillard, 2009).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En general, las rocas afectadas por fallas muestran cambios texturales, químicos y mineralógicos respecto al protolito, acompañados en la mayoría de los casos por un cierto enriquecimiento en minerales de la arcilla. Este patrón es evidente en las rocas estudiadas aquí que, tras experimentar un metamorfismo regional de grado medio, con la formación de minerales como estauroilita, granates y andalucita y el desarrollo de una textura foliada, el metamorfismo dinámico las transforma en brechas de composición más silíceas y con más cuarzo y caolinita. La textura cataclástica de las brechas incrementa la permeabilidad de las rocas y esto pudo facilitar la circulación de fluidos de baja temperatura que contribuirían al lavado del material original con la disolución de minerales como la albita y la andalucita, favoreciendo en su lugar la cristalización de caolinita. Concretamente, en las imágenes BSE de las brechas se observa que la caolinita autigénica crece en poros y a lo largo de grietas formando venas. Además, la caolinita y otras fases de baja temperatura, como la esmectita, se han detectado incluso en los esquistos frescos, a pesar de que no son minerales acordes con las condiciones de formación de estos. De esto se puede concluir que la circulación de fluidos promovida por la falla no se restringe únicamente a la zona con presencia evidente de rocas de falla, sino que tiene un alcance mayor, como se observa en esquistos tomados a más de 50 m de las brechas. Estas observaciones destacan la importancia que pueden tener las fallas en procesos minerales retrógrados de baja temperatura de rocas metamórficas, ya descritos por Nieto et al. (2005) como retrodiagénesis. Los datos geoquímicos de elementos mayoritarios y trazas corroboran las alteraciones ligadas a la circulación de fluidos que, considerando el campo de estabilidad de la caolinita y de la esmectita, debieron caracterizarse por temperaturas < 200 °C. Ambas fases están también presentes en las cataclasitas carbonatadas previamente estudiadas y probablemente se formaron en una etapa relacionada con el final de la actividad hidrotermal de la falla.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Reolid, M., Jiménez-Millán, J. (2022): Evidence of phyllosilicate alteration processes and clay mineral neof ormation promoted by hydrothermal fluids in the Padul Fault area (Betic Cordillera, SE Spain). *Appl. Clay Sci.*, **230**, 106669. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106669.
- Aldaya, F., García-Dueñas, V., Navarro-Vila, F. (1979): Los Mantos Alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta Geol. Hisp.*, **14**, 154–166.
- Algeo, T.J., Tribovillard, N. (2009): Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chem. Geol.*, **268**, 211–225. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.09.001.
- Nieto, F., Mata, P., Bauluz, B., Giorgetti, G., Árkai, P., Peacor, D.R. (2005): Retrograde diagenesis, a widespread process on a regional scale. *Clay Miner.*, **40**, 93–104.
- Sanz de Galdeano, C., López-Garrido, A.C. (2003): Revisión de las Unidades Alpujárrides de las Sierras de Tejada, Almijara y Guájares (Sector Central de la Zona Internal Bética, Provincias de Granada y Málaga). *Rev. Soc. Geol. Esp.*, **16**, 135–149.

Carbonatación mineral de yeso para un desarrollo de material sostenible

Natasha C. Acosta Pérez (1*), Carlos Pimentel (2), German Montes-Hernández (3), Pablo Almarza-Cifuentes (1), Matthias Kellermeier (4), Alexander E.S. Van Driessche (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de La Tierra, IACT-CSIC. Armilla, Granada (España)

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

(3) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, Grenoble, France

(4) Material Science, BASFSE, Ludwigshafen, Germany

* corresponding author: acosta.natasha@csic.es

Palabras Clave: Carbonatación mineral, Carbonato de calcio, Yeso, Vaterita, Espectroscopia Raman. **Keywords:** Mineral carbonation, Calcium carbonate, Gypsum, Raman spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

La mitigación del cambio climático requiere la reducción de las emisiones de CO₂, provenientes principalmente de la combustión fósil y de la producción de cemento (IPCC, 2023). Entre las tecnologías desarrolladas con el fin de reducir estas emisiones, la carbonatación mineral ofrece una vía prometedora por ser un proceso efectivo y seguro para el almacenamiento del CO₂ (Lacheheb et al., 2020). Los materiales resultantes de la mineralización de CO₂ incluyen minerales como la calcita, el aragonito y la vaterita, que son ampliamente utilizados en la industria del papel, en la farmacéutica, en la cosmética y en la construcción, entre otros (Trushina, 2014, Jin et al., 2024). Una ventaja de la carbonatación mineral es que diferentes residuos industriales pueden ser utilizados como materia prima para llevar a cabo la carbonatación. En este contexto, el yeso (CaSO₄·2H₂O) es especialmente interesante debido a las grandes cantidades que se generan como subproducto o producto de deshecho, por ejemplo, en la construcción (placas de yeso) y en la síntesis de fertilizantes (fosfeyeso) (Akfas et al., 2024, Hargis et al., 2024). En este sentido, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar un método eficiente y viable de captura de dióxido de carbono mediante la carbonatación directa de residuos de yeso, promoviendo la sostenibilidad al transformar los residuos ambientales en productos útiles y valiosos.

METODOLOGÍA

La metodología utilizada en este trabajo, basada en Pimentel et al. (2026), consiste en la adición de 5,5 g de yeso en 100 mL de solución carbonatada (Na₂CO₃ o K₂CO₃), con una concentración de 0,5 M. El experimento de carbonatación se realiza a temperatura ambiente, en un reactor autoclave de 0,250 L y con un agitador mecánico. Con el fin de comprobar la viabilidad de utilizar el carbonato obtenido como materia prima en la construcción, este se mezcló con una solución acuosa con cloruro de magnesio y estroncio a una temperatura de 80°C, durante 24 horas. La monitorización de la reacción in situ y en tiempo real se llevó a cabo mediante espectroscopia Raman, medición de pH, conductividad y potencial de calcio. La caracterización detallada del material de partida y los productos generados se realizó mediante difracción de rayos X por el método del polvo (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y ensayos mecánicos.

RESULTADOS

La carbonatación del yeso se promovió mediante su interacción con una solución acuosa de carbonato. La reacción comienza con la disolución rápida del yeso, aumentando en la solución las concentraciones correspondientes a iones sulfato y calcio acuosos, alrededor de los 5 minutos (Fig. 1). Seguidamente, la reacción pasa por una fase intermedia entre 5 a 10 minutos donde se forma carbonato de calcio amorfo (ACC). Luego el ACC se transforma, a partir del minuto 13, dando lugar a la vaterita como única fase observada mediante espectroscopia Raman (Fig. 1a). Durante el experimento, el pH de la solución disminuye gradualmente de ~10,7 a ~10,2, durante los primeros 30 min (Fig. 1b), debido al consumo parcial de los iones carbonato mediante la mineralización de CaCO₃. Este proceso se ve favorecido por: la alta velocidad de disolución del yeso, la relación adecuada SO₄²⁻/CO₃²⁻ (mayor a 1 en el momento

que tiene lugar la cristalización de la vaterita), el pH moderadamente alcalino y la alta fuerza iónica del medio. La vaterita obtenida presenta alta pureza (>95–99%) y una elevada área superficial (9–22 m²/g). La vaterita presenta morfologías esféricas o en estrella, formadas por la agregación de nanopartículas (< 100 nm). Estas características la hacen altamente reactiva y útil en aplicaciones industriales. Al mezclarse con agua y sales de Mg²⁺/Sr²⁺, la transformación de vaterita en aragonito genera una estructura entrelazada que le otorga una resistencia a un nivel comparable al del cemento Portland ordinario.

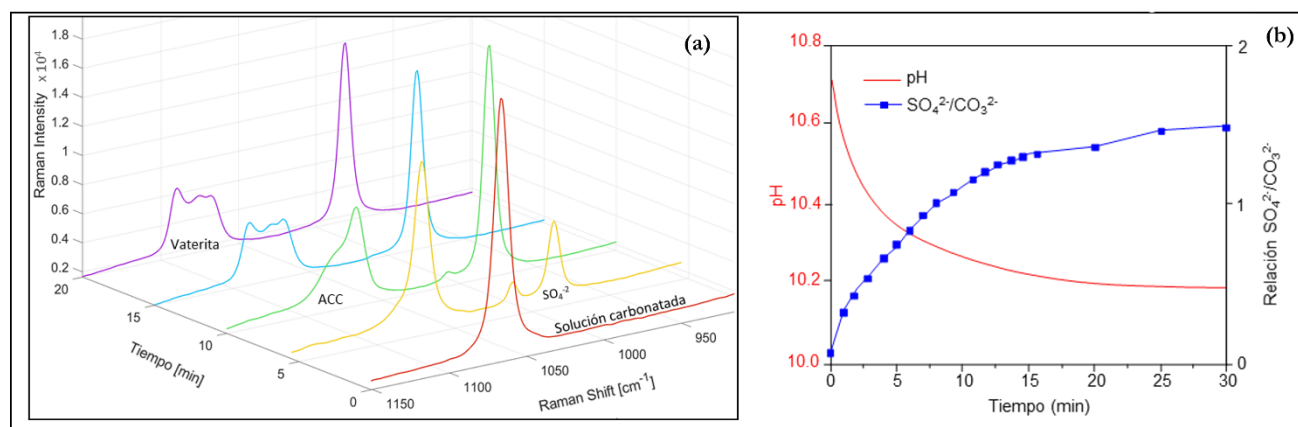


Fig 1. (a) Representación de los espectros Raman dependientes del tiempo adquiridos durante la carbonatación. (b) Evolución temporal de la relación entre concentraciones de iones sulfato y carbonato disueltos, según se deriva de los experimentos Raman *in situ* y, la variación del pH en función del tiempo durante la carbonatación (modificado de Pimentel et al., 2026).

IMPLICACIONES Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que es posible abordar dos desafíos ambientales críticos simultáneamente: la descarbonización de la atmósfera y la gestión adecuada de los residuos de yeso, a través de la carbonatación a temperatura ambiente y sin aditivos. Dentro de los resultados se logró obtener vaterita de alta pureza y elevada superficie específica que puede ser útil en diversas aplicaciones como en la construcción. Los ensayos realizados en el presente trabajo indican que la vaterita, obtenida mediante la captura de CO₂, puede ser utilizada como cemento de carbonato, ya que su transformación en aragonito ha manifestado tener una resistencia a la compresión comparable a la obtenida al utilizar cemento Portland. Adicionalmente, el producto secundario generado (Na₂SO₄ o K₂SO₄) podría reutilizarse en fertilizantes o reprocesarse, contribuyendo a una economía circular. Si bien el concepto es preliminar y requiere una evaluación más exhaustiva, estos resultados sugieren que la carbonatación del sulfato de calcio podría aprovecharse para convertir los abundantes residuos de yeso (p. ej., fosfoyeso, yeso rojo, citroyeso, entre otros) en un producto de interés económico, capturando, al mismo tiempo, dióxido de carbono, lo que contribuiría a un futuro más sostenible.

REFERENCIAS

- Akfas, F., Elghali, A., Aboulaich, M., Benzaazoua, J. (2024): Exploring the potential reuse of phosphogypsum: A waste or a resource? *Sci. Total Environ.*, **908**, 168196.
- Hargis, C.W., Chen, I., Maraghechi, H., Monteiro, P.J.M. (2024): Microstructure Development of Calcium Carbonate Cement through Polymorphic Transformations. *Cem. Concr. Compos.*, **153**, 105715.
- IPCC (2023): *Climate Change 2023: Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, 184 pp.
- Jin, F., Zhao, M., Xu, M., Mo, L. (2024): Maximising the Benefits of Calcium Carbonate in Sustainable Cements: Opportunities and Challenges Associated with Alkaline Waste Carbonation. *Materials Sustainability*, **2**.
- Lachehab, A., Mertah, O., Hassoune, H. (2020): Utilization of phosphogypsum in CO₂ mineral sequestration by producing potassium sulphate and calcium carbonate. *Mater. Sci. Energy Technol.*, **3**, 611-625.
- Pimentel, C., Montes-Hernández, G., Almarza-Cifuentes, P., Kellermeier, M., VanDriessche, A. (2026): From Waste to Value: Conversion of Calcium Sulfate to vaterite via carbon capture and storage. *Adv. Funct. Mater.*, **34**, e19977.
- Trushina, D.B. (2014): CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Mater. Sci. Eng.*, **45**, 644–658.

Influencia del tratamiento mecanoquímico en las propiedades estructurales, composicionales y texturales de la magnesita

Pedro Álvarez Lloret (1*), André Jorge Pinto (2), María de Uribe-Zorita (1), Javier F. Reynes (3)

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

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

(3) Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

* corresponding author: pedroalvarez@uniovi.es

Palabras Clave: Magnesita, Mecanoquímica, Textura, Microestructura. **Key Words:** Magnesite, Mechanochemistry, Texture, Microstructure.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de alteración mecanoquímica, a través de procedimientos de ultramolienda o trituración, se han consolidado como una alternativa eficaz a la activación térmica de materiales para la modificación de sus propiedades físico-químicas (Reynes et al., 2024). Esta metodología es capaz de producir alteraciones a nivel microestructural, transiciones polimórficas e incluso amorfización, mediante mecanismos de reorganización impulsada por esfuerzos mecánicos controlados, lo que la convierte en un procedimiento idóneo para la transformación y síntesis de nuevos materiales (Marcos et al., 2025). El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar la influencia de procesos de alteración mecanoquímicos controlados mediante el tiempo de tratamiento sobre las propiedades estructurales, texturales y composicionales de la magnesita, con el propósito de determinar su potencial para optimizar el uso de este mineral en distintas aplicaciones industriales, entre ellas la obtención de magnesio metálico, la fabricación de materiales refractarios y cerámicos, o en estrategias de captura y almacenamiento de CO₂ por carbonatación mineral.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de magnesita utilizadas en este estudio proceden del yacimiento de Rubián, ubicado al sur de la localidad de Sarria (Lugo, España). Estas muestras fueron sometidas a molienda en seco en un molino mezclador modelo Retsch MM 400, a una frecuencia de 30 Hz. En cada ensayo se emplearon aproximadamente 3 gramos de muestra y se aplicaron cinco tiempos de tratamiento mecanoquímico: 10, 20, 30, 60 minutos y 2 horas (muestra: MgCar_Xmin/h). Adicionalmente, se empleó una muestra control molida manualmente en mortero de ágata y separada mediante tamizado entre 180 µm a 125 µm (muestra: MgCar_Ctrl). La caracterización de las propiedades texturales, microestructurales y composicionales de los productos obtenidos se llevó a cabo mediante técnicas analíticas complementarias, incluyendo espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR; composición molecular), difracción de rayos X (DRX; parámetros de celda y tamaño del cristalito), microscopía electrónica de barrido (MEB; tamaño de partícula y estado de agregación) y análisis de superficie específica por el método BET.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El tratamiento mecanoquímico aplicado a la magnesita produjo modificaciones significativas en sus propiedades texturales y morfológicas. Las observaciones realizadas empleando MEB mostraron una reducción progresiva del tamaño de partícula, acompañada de la agregación de las partículas más finas generadas a tiempos de molienda elevados (Fig. 1). Este fenómeno puede atribuirse a la tendencia de dichas partículas a interaccionar entre sí para disminuir su energía libre superficial. Asimismo, los resultados obtenidos mediante BET mostraron un aumento de la superficie específica con el tiempo de tratamiento. Este efecto es especialmente relevante en aplicaciones que dependen de la reactividad superficial del sólido, como la transformación térmica, los procesos de carbonatación o su uso como precursor en la obtención de materiales funcionales.

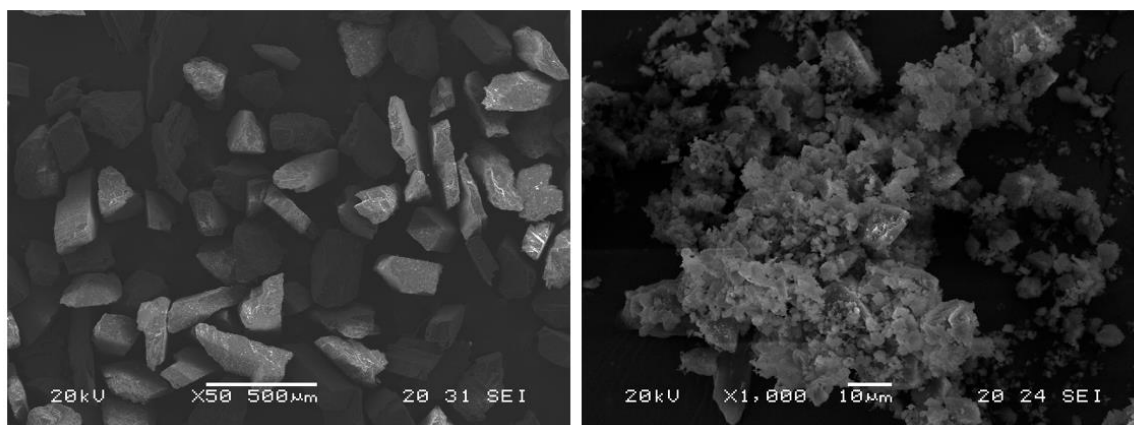


Fig 1. Observaciones mediante microscopía electrónica de una muestra de magnesita control (izquierda) y tras aplicar tratamiento de alteración mecanoquímica durante 2 horas (derecha), identificándose una considerable reducción del tamaño de partícula.

En el espectro FTIR se observan las bandas características del carbonato, asociadas a los modos vibracionales del grupo CO_3^{2-} , cuya intensidad y definición disminuyen progresivamente con el aumento del tiempo de molienda (Fig. 2a). Este comportamiento sugiere una alteración de la estructura local (a nivel molecular) de la magnesita y una pérdida de orden estructural inducida por el tratamiento mecanoquímico. Por otra parte, los patrones de DRX muestran una disminución de intensidad y un ensanchamiento progresivo de los picos a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, particularmente en la reflexión (104) (Fig. 2b). Estos cambios indican una reducción de la cristalinidad, coherente con la generación de defectos estructurales, la disminución del tamaño de dominio cristalino y el aumento del desorden inducido por la molienda. Estos resultados muestran una alteración estructural de la magnesita que podría afectar a su comportamiento fisicoquímico y a su reactividad en procesos posteriores (p.ej., recarbonatación mineral).

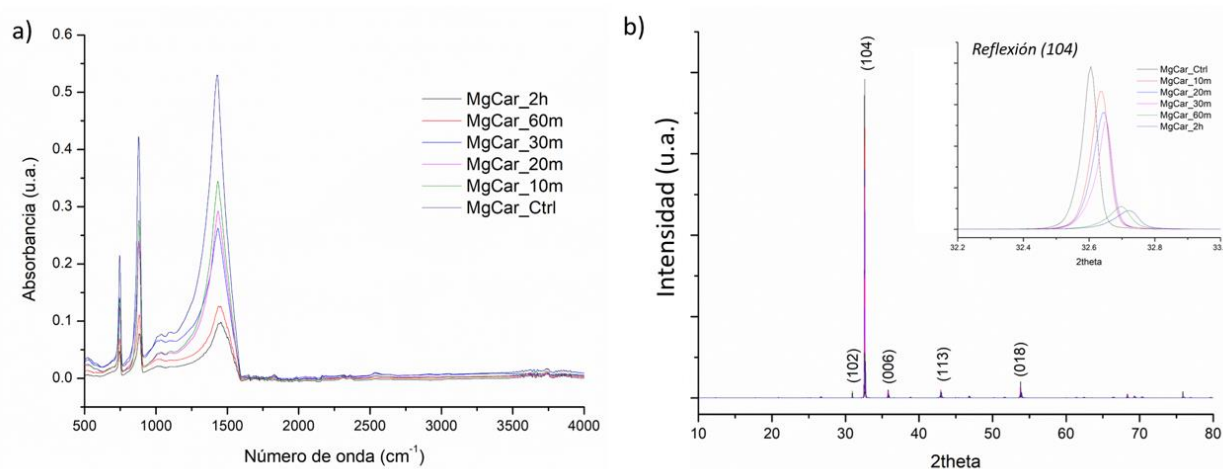


Fig 2. Resultados del tratamiento mecanoquímico de las muestras de magnesita: ATR-FTIR (a; izquierda) y DRX (b; derecha).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto PID2024-161146OB-C22. Los autores agradecen la colaboración de Nicolás Palacios durante la preparación de las muestras.

REFERENCIAS

- Marcos, C., Reynes, J.F., Álvarez-Lloret, P. (2025): Mechanochemical treatments of commercial vermiculites. *Minerals*, **15**, 383. DOI: 10.3390/min15040383.
- Reynes, J.F., Leon, F., García, F. (2024): Mechanochemistry for Organic and Inorganic Synthesis. *ACS Org. Inorg. Au*, **4**(5), 432-470. DOI: 10.1021/acsorginorgau.4c00001.

Variabilidad de la firma hiperespectral en función del tratamiento de muestras petrológicas: implicaciones metodológicas

Carmen María Álvarez-Redondo (1*), Mercedes Suárez (2), Teresa Llorens González (3), Javier Martínez-Martínez (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), 28760, Tres Cantos, Madrid, (España)

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

(3) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), 37001, Salamanca (España)

* corresponding author: cm.alvarez@igme.es

Palabras Clave: Firma hiperespectral, Muestras petrológicas. **Key Words:** Hyperspectral signature, Petrological samples.

INTRODUCCIÓN

El análisis hiperespectral es una técnica de laboratorio no destructiva que ha suscitado gran interés en las últimas décadas para caracterizar muestras petrológicas, basada en la reflectancia/absorbancia de cada mineral en el espectro de luz visible e infrarrojo (400-12000 nm). Hay tres grandes campos de estudio en geología en los que se realizan trabajos de identificación mineral mediante espectroscopía VNIR-SWIR (400-2500 nm): suelos, exploración extraplanetaria y prospección y estudio de yacimientos minerales (Suárez, 2025). Sin embargo, la versatilidad y potencialidad de la técnica hace que se esté ampliando el rango de materiales geológicos y contextos en los que se aplica, siendo necesario analizar si el tipo de muestra o acabado afecta a su respuesta hiperespectral. El objetivo de este trabajo es el análisis de la firma hiperespectral de una misma muestra con diferentes tratamientos y acabados superficiales, analizando su variabilidad y evaluando la versatilidad de la técnica aplicada a estudios petrológicos.

METODOLOGÍA

Las muestras utilizadas corresponden a sienogranitos y monzogranitos con textura holocristalina inequigranular, procedentes de las canteras de Chapinería (Madrid), San Pablo de los Montes (Toledo) y Malamedona (Toledo). Estos granitoides se encuentran en diferentes estados de preparación; como son: lámina delgada, taco asociado a cada lámina delgada, pulverizados cuyas imágenes han sido adquiridas con y sin bolsa de muestreo, y muestras de mano con superficies rugosas (muestra natural) y lisas o con acabado “al corte”. Todas las imágenes han sido adquiridas con una cámara hiperespectral HySpex Neo SWIR-640, disponible en el Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), efectiva entre los 960 y los 2500 nm y con una resolución espectral de 4,38 nm, obteniendo 360 bandas y 640 píxeles por línea. El panel de referencia empleado (referencia blanca) es un SphereOptics SG 3168 con un 50% de reflectancia. El software de adquisición de imágenes es Breeze Hyperspectral Imaging, de Prediktera. Los espectros obtenidos han sido tratados con el filtro de Savitzky-Golay. El tratamiento posterior de las imágenes hiperespectrales fue procesado mediante scripts de Python.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha comparado la diferencia de respuesta hiperespectral entre (a) una lámina delgada y su taco de roca asociado; (b) una lámina delgada y el fondo empleado en la obtención de la imagen (folio); (c) una lámina delgada y una muestra equivalente (diferente del taco asociado a la lámina); (d) un taco asociado a lámina y el folio; (e) un pulverizado dentro y fuera de su bolsa de almacenaje; (f) un pulverizado y su taco asociado; (g) dos regiones de diferente tamaño dentro de una misma muestra de mano; (h) una superficie natural de una muestra y su equivalente en acabado “al corte” (Fig. 1).

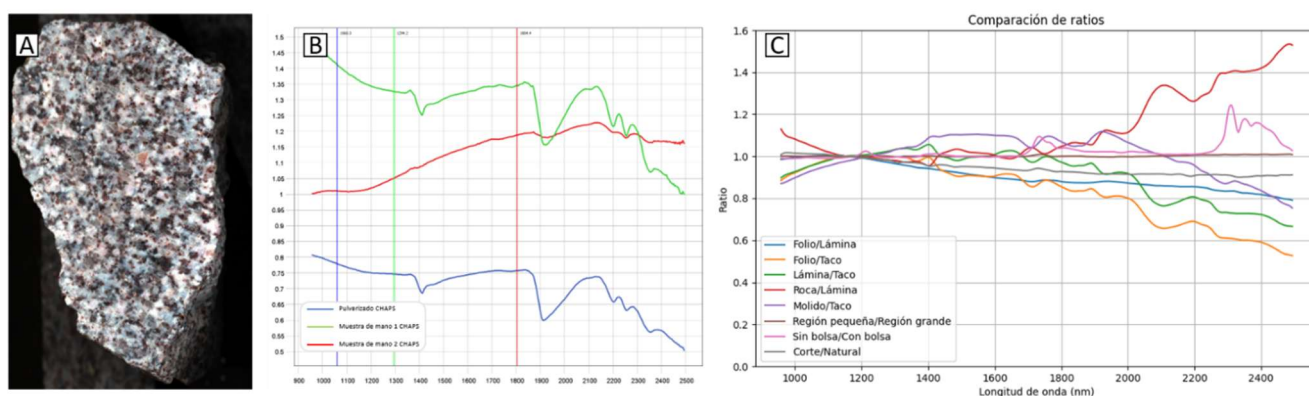


Fig 1. A. Imagen hiperespectral de una muestra de mano (acabado “al corte”); B. Dos firmas hiperespectrales de dos muestras de mano (acabado “al corte”) frente a la firma hiperespectral de su equivalente pulverizado; C. Todas las ratios obtenidas.

Los espectros (expresados en reflectancia) se han normalizado respecto a la reflectancia máxima y se ha obtenido la ratio resultante de dividir la reflectancia normalizada de un espectro respecto a otro en cada una de las bandas a lo largo de todo el rango de longitud de onda estudiado. Esta ratio toma como referencia el valor 1. Si la ratio, a lo largo de todas las bandas, es igual a 1, significa que la respuesta hiperespectral de las dos muestras comparadas es idéntica. Cuanto mayor sea la desviación respecto a 1, significa que la respuesta en esas bandas no es equivalente.

La mayor similitud espectral se ha obtenido al estudiar dos regiones con diferentes áreas de estudio dentro de una misma muestra (Fig. 1C); mientras que la variabilidad más alta se encuentra entre la respuesta hiperespectral de una muestra de mano y su lámina delgada. Este resultado pone en duda la viabilidad de estudiar láminas delgadas con esta técnica, ya que la técnica está basada en la reflectancia y las láminas delgadas tienen un alto grado de transparencia, de modo que la firma hiperespectral resultante está fuertemente contaminada por la respuesta del fondo empleado para apoyar la lámina. Las muestras pulverizadas atenúan y difuminan la respuesta hiperespectral frente a la resultante de la muestra de mano (Fig. 1B), ya que las muestras estudiadas son poliminerálicas y sus respuestas espectrales van a depender en gran medida del tamaño de grano y de la composición en la región estudiada. También cabe destacar que los pulverizados estudiados dentro de una bolsa de plástico añaden ruido en las bandas de alta longitud de onda (2200-2500 nm). El acabado superficial de las muestras también condiciona la respuesta hiperespectral. La reflectancia global aumenta para superficies lisas respecto a superficies rugosas, manteniendo la forma general de la firma hiperespectral. Esto se debe al efecto de reflexión difusa que produce la superficie rugosa (Rost et al., 2018).

CONCLUSIONES

El acabado superficial o tratamiento de las muestras petrológicas modifica fuertemente la respuesta hiperespectral de la roca. La forma óptima son superficies lisas con baja rugosidad, mientras que la opción más desfavorable es el estudio de láminas delgadas. El estudio de muestras pulverizadas es viable, aunque se debe preparar una muestra prensada fuera de la bolsa de plástico.

Carmen María Álvarez Redondo ha contado con un contrato financiado por el PIE 202530E208. El equipo HySpex Neo VNIR-3000N y SWIR-640 ha sido adquirido con fondos UE-Next Generation: Mecanismo de Recuperación y Resiliencia mediante el proyecto C17.17, expediente CN064/2.

REFERENCIAS

- Rost, E., Hecker, C., Schodlok, M.C., van der Meer, F.D. (2018): Rock Sample Surface Preparation Influences Thermal Infrared Spectra. *Minerals*, **8** (11), 475.
- Suárez, M. (2025): Aplicación de la espectroscopía VNIR-SWIR a la prospección y explotación de yacimientos minerales. *Macla*, **28**, 1-3.

Divergent effects of PVC-microplastics on arsenic and mercury dynamics in a contaminated soil-plant system

Diego Baragaño (1*), Gildas Ratié (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). C/ Matemático Pedrayes 25, 33005, Asturias (España)

(2) Nantes Université. Bâtiment 04, LPGN - 2 rue de la Houssinière. BP 81227 44322 Nantes (France)

* corresponding author: d.baragano@csic.es

Palabras Clave: Microplásticos, Geoquímica ambiental, Ciencia del suelo. **Key Words:** Microplastics, Environmental geochemistry, Soil science.

INTRODUCCIÓN

Microplastics (MPs) have emerged as contaminants of global concern, with an expanding body of literature documenting their pervasive occurrence across multiple environmental compartments, including the atmosphere, soils, sediments, and aquatic systems (Vieira et al., 2024). The inter-compartmental transport of MPs is now well established, with terrestrial ecosystems, and soils in particular, recognized as major sinks for these emerging pollutants. A further dimension of complexity arises from the frequent co-occurrence of MPs with other contaminants, notably metals and metalloids, a phenomenon that has attracted considerable scientific scrutiny in recent years. This co-occurrence has prompted investigation into the so-called "Trojan horse" hypothesis, which posits that MPs may function as preferential vectors for metal(loid) transport by adsorbing these elements onto their surfaces, potentially facilitating their translocation and bioavailability in ways that differ markedly from those of the free ionic forms.

Notwithstanding this growing interest, the mechanistic understanding of metal(loid)–MP interactions and the underlying sorption processes remains incomplete. The available evidence, derived predominantly from controlled laboratory experiments, points to polymer type as a key determinant of metal(loid) sorption capacity. However, such controlled conditions inherently fail to capture the full complexity of natural environmental settings. Of particular relevance is the progressive surface degradation of MPs driven by environmental stressors, including solar radiation, thermal fluctuations, and mechanical abrasion, which leads to the formation of oxygen-bearing functional groups capable of engaging in electrostatic and complexation interactions with both metal(loid)s and soil constituents. Beyond abiotic factors, the role of soil biota in mediating these interactions warrants explicit consideration, as organisms such as earthworms and plants are known to alter MP distribution, surface properties, and associated contaminant dynamics. Nevertheless, knowledge of MP behavior within the soil–plant continuum, and especially under conditions of concurrent metal(loid) contamination, remains critically limited, representing a significant gap in our current understanding of MP-driven risks in terrestrial ecosystems.

In this study, we investigate the influence of polyvinyl chloride microplastics (PVC-MPs), one of the most abundant polymer types detected in natural environments, on the soil–plant system of birch (*Betula pubescens*) grown in a historically contaminated mining soil with elevated As and Hg concentrations in northern Asturias, Spain. Specifically, we aim to evaluate whether the presence of PVC-MPs modifies the accumulation of these metalloids by the plant, and to advance the mechanistic understanding of MP–contaminant interactions within the soil–plant continuum.

METHODOLOGY

A field experiment was conducted at a legacy Hg mining site in Asturias, Spain, using a historically contaminated soil with elevated concentrations of As and Hg. The soil exhibited near-neutral pH, high clay content, and a mineralogical assemblage dominated by quartz, calcite, and clay minerals. PVC-MPs were incorporated into the soil at a concentration of 1% (w/w). Birch (*Betula pubescens*), previously validated as a phytoremediation species at this

site for its capacity to immobilize As and Hg (Randelović et al., 2025; Sánchez et al., 2024), was selected as the test plant. A parallel control plot without PVC-MP amendment was established under otherwise identical conditions. After one year of growth, plant and soil samples were collected. Plant material was separated into roots and leaves, and total metal(loid) concentrations were determined by ICP-MS and atomic mercury analysis (AMA). To elucidate the underlying geochemical interactions, As and Hg speciation was investigated by X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the CLAES beamline (ALBA Synchrotron, Spain). As K-edge XANES was used to determine the relative proportions of As(V) and As(III), while Hg L-edge XANES combined with linear combination fitting (LCF) was applied to identify Hg-bearing phases. The reference dataset used for LCF included HgO, cinnabar (α -HgS), metacinnabar (β -HgS), HgCl₂, HgSO₄, corderoite (Hg₃S₂Cl₂), Hg complexed to humic acid, and Hg adsorbed onto goethite.

RESULTS AND DISCUSSION

Total concentrations of As and Hg in the experimental soil were 800 and 8 mg kg⁻¹, respectively. As K-edge XANES analysis revealed that As occurred exclusively as arsenate, As(V), consistent with the oxidizing conditions prevailing in the soil. Hg speciation, as determined by LCF, was dominated by cinnabar, metacinnabar, and Hg bound to goethite, a mineralogical assemblage that accounts for the inherently low mobility of Hg in this system.

Notwithstanding this low mobility, birch plants growing in the control soil showed substantial accumulation of both elements, with concentrations of 27 mg kg⁻¹ As and 2 mg kg⁻¹ Hg in leaves, and 84 mg kg⁻¹ As and 0.6 mg kg⁻¹ Hg in roots. The introduction of PVC-MPs induced divergent responses for the two contaminants. Hg accumulation decreased markedly across all plant tissues, declining to 1.3 mg kg⁻¹ in leaves and 0.3 mg kg⁻¹ in roots. Conversely, As concentrations increased in both compartments, reaching 32 mg kg⁻¹ in leaves and 101 mg kg⁻¹ in roots.

These contrasting responses suggest distinct interaction mechanisms for each element. The observed reduction in plant Hg uptake is consistent with immobilization of Hg onto PVC-MP surfaces, facilitated by the affinity of Hg²⁺ for chlorine-bearing functional groups characteristic of PVC. This hypothesis will be tested in a forthcoming synchrotron session, where shifts in Hg speciation, specifically, an increase in Hg–Cl phase contributions, will be evaluated. The enhanced As accumulation in PVC-MP-treated soils may reflect PVC-induced modifications of soil redox conditions, potentially promoting the reductive dissolution of Fe-(oxy)hydroxides and the concomitant mobilization of As(V) to the more bioavailable As(III) form. This mechanism will likewise be assessed by XAS analysis of As speciation in treated versus control soils.

CONCLUSIONS

These preliminary results demonstrate that MPs in soils can act as reactive geochemical interfaces that alter metal(loid) partitioning and, consequently, their bioavailability and accumulation within the soil–plant system. The contrasting behavior observed for As and Hg underscores the element-specific nature of MP–contaminant interactions and highlights the inadequacy of generalizing MP effects across different metal(loid)s. Ongoing synchrotron-based speciation work will be critical to resolving the mechanistic basis of these observations. Taken together, these findings call for a more comprehensive evaluation of how MPs modify biogeochemical cycles in contaminated terrestrial systems, not only in relation to metals and metalloids, but also in their interplay with other soil constituents and phases.

REFERENCES

- Randelović, D., Jakovljević, K., Zeremski, T., Pošćić, F., Baltrenaitė-Gedienė, E., Noulas, C., Mašková, P., Jurković, J., Baragaño, D., Miličević, T., Cornu, J.Y., Habyarimana, E., Sukiasyan, A., Bert, V., Renella, G., Carletti, P., Saletović, M., Maletić, S. (2025): Phytoremediation potential of metallophytes in Europe: Progress, enhancement strategies, and biomass utilisation. *J. Environ. Manage.*, **391**, 126516. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.126516.
- Sánchez, S., Baragaño, D., Gallego, J.R., López-Antón, M.A., Forján, R., González, A. (2024): Valorization of steelmaking slag and coal fly ash as amendments in combination with *Betula pubescens* for the remediation of a highly As- and Hg-polluted mining soil. *Sci. Total Environ.*, **927**, 172297. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172297.
- Vieira, D.C.S., Yunta, F., Baragaño, D., Evrard, O., Reiff, T., Silva, V., de la Torre, A., Zhang, C., Panagos, P., Jones, A., Wojda, P. (2024): Soil pollution in the European Union – An outlook. *Environ. Sci. Policy*, **161**, 103876. DOI: 10.1016/j.envsci.2024.103876.

Proyectos de divulgación científica “Ciencias de la Tierra e impacto Social”

Cinta Barba-Brioso (1*), Joaquín Delgado Rodríguez (1)

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

* corresponding author: cbarba@us.es

Palabras Clave: Innovación educativa, Transferencia del conocimiento, Enseñanza, Geología. **Key Words:** Educational innovation, Knowledge transfer, Teaching, Geology.

INTRODUCCIÓN

La Ley Orgánica 3/2020 (LOMLOE) ha generado debate por la insuficiente presencia de las Ciencias de la Tierra en el sistema educativo español (Brusi et al., 2022), en un contexto donde los informes PISA evidencian un rendimiento científico modesto y decreciente desde 2012 (INEE, 2023). Esta situación, ya presente en la Ley Orgánica 8/2013 (LOMCE), se asocia a la escasa indagación científica en el aula (Achurra et al., 2023) y a la continuidad del modelo educativo en la LOMLOE (Prieto et al., 2025), que reduce el peso de los contenidos científicos, afectando la comprensión del planeta y su relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) (UNESCO, 2017).

Ante ello, la Universidad de Sevilla impulsó en 2022 el equipo MIVIDE (Minerales en la Vida cotidiana y el Desarrollo) para fortalecer la enseñanza y divulgación de las Ciencias de la Tierra desde etapas tempranas, tras detectar carencias en la formación del alumnado. El proyecto desarrolla actividades educativas y de divulgación en centros y eventos, ampliando su alcance territorial y apoyando al profesorado como agente clave para mejorar la alfabetización científica.

METODOLOGÍA

Las intervenciones se diseñan con varios niveles de dificultad, para su adaptación al grupo objetivo. Se plantean en sesiones de 55 minutos, para adaptarlos a las franjas de horario de las asignaturas en los centros educativos. Aunque el procedimiento varía en función del contenido, una metodología general a todas las intervenciones sigue el esquema: Presentación del equipo (2 min) / Activación de los estudiantes mediante lluvia de ideas previas (5 min) / Información y planteamiento del problema o la investigación (5 min) / Experimentación (35 min) / Análisis de resultados (5 min) / Conclusión y cierre (3 min). El equipo de trabajo está coordinado por los firmantes de este resumen, y los voluntarios cooperantes son estudiantes del grado en Educación Primaria (EP) y del máster de Profesorado en Educación Secundaria (MAES) de la Universidad de Sevilla.

PROYECTOS RESULTANTES

Los diferentes proyectos realizados hasta la fecha se ilustran en la Fig.1 y se describen en la Tabla 1.



Fig 1. Momentos durante las intervenciones. a) propiedades minerales, b) diseño de volcán, c) fútbolín, d) mapa tectónico.

Todas las intervenciones son solicitadas por los docentes que participan, y por aquellos a los que informan de su éxito cada curso académico, en mayor demanda de la que podemos cubrir por el resto de las obligaciones docentes y de investigación, confirmando la buena disposición del entorno educativo sobre el aprendizaje de las CT.

Tabla 1. *Proyectos realizados, contenidos principales desarrollados y actividades incluidas en cada uno de ellos.*

Nombre de proyectos	Contenidos abordados	Actividades de investigación incluidas	Público principal
MIVIDE: Recursos minerales	Conceptos de mineral y roca/ Recursos minerales (industrial, metálico, energético) / Concepto de reciclaje y valorización/ Propiedades de los minerales.	Peloterapia. Moldeo cerámico. Determinación de propiedades minerales (Fig 1a). Fútbol magnético (Fig 1c). Simulación Maglev. Circuito de conducción eléctrica.	2º y 3º ciclo E.P 1ºESO
Desmitificando catástrofes	Conceptos de procesos ígneos, factores vulcanismo, tipología volcanes/ Ondas sísmicas, factores propagación/ Modelo estático de las capas de la Tierra/ Riesgo volcánico y sísmico, predicción y prevención	Exposición rocas ígneas Escape room (5 retos): mapa tectónico (Fig.1d), cálculo de epicentro, simulación sísmica (Fig.1b), condiciones de erupción, crucigrama (Barba-Brioso y Delgado 2025)	1º- 4º ESO Bachillerato
El agua no entiende de fronteras	Ciclo del agua/ Funciones de la hidrosfera/ Interacciones con geosfera, modelado del relieve/ Relación salud ambiental y humana	Creación y funcionamiento de maqueta acuífero. Función de cobertera vegetal ante la erosión. Creación de video didáctico.	E.P. y 1º ESO
Baile estelar: Sol-Tierra-Luna	Conceptos de órbita, movimientos rotación y traslación/ Concepto de atracción gravitatoria/ Fases lunares/ Eclipses/ Mareas	Funcionamiento maqueta Sol-Tierra-Luna. Funcionamiento maqueta movimiento aguas con gravedad de cuerpos celestes.	E.P. y 1º ESO

AGRADECIMIENTOS

Todas las actividades de la serie “ciencias de la Tierra e Impacto Social” han sido financiadas por la Convocatoria de Ayudas para Actividades de Divulgación Científica (IV.2). VII Plan de Investigación y Transferencia Universidad de Sevilla, anualidad 2024; anualidad 2025 y anualidad 2026. Agradecemos a los voluntarios que participan en ellas. El equipo facilitará toda la información y prestará ayuda a divulgadores interesados en realizar estas actividades.

REFERENCIAS

- Achurra, A., Berreteaga, A., Zamalloa, T. (2023): La desnaturalización de las Ciencias de la Tierra en el currículo LOMCE de Educación Primaria: un análisis curricular desde la perspectiva de la práctica científica. REurEDC, **20** (1). Universidad de Cádiz, España DOI: 10.25267/Rev_Eureka_ensen_divulg_cienc.2023.v20.i1.1303.
- Barba-Brioso, C., Delgado, J. (2025): Proyecto de innovación docente en ESO. Desmitificando catástrofes: volcanes y terremotos. Macla, **28**, 38-39.
- Brusi, D., Morales, J.A., Regueiro, M., Martínez Graña, A.M., Silva, P.G., Bauluz, B., Martí, J., Nieto, F., García Guerrero, A.J., Navarro, J., Álvarez, C., Desir, G., Barrera, J.M., Pizarro, A., Mata, J.M., Delgado, S., Rábano, I., Jiménez, J., González, M., Tejado, J.J., Rosell, J., López, B., Porres J.A., Garay, P., Moysset, M., Vicente, M.F., Guardiola, C., Belmonte, J., Carcía Royo, C., Gomis, A., Valenzuela-Ríos, J.I. (2022): Manifiesto por una adecuada presencia de la Geología en el currículo de la LOMLOE. Enseñ. Cienc. Tierra, **30**(1), 2-7.
- INEE (2023): PISA 2022. Programa para la Evaluación Internacional de los Estudiantes. Informe Español. NIPO-IBD: 847-23-142-8. 261 p.
- Prieto, I., García Fernández, B., Reyes Ruiz-Gallardo, J. (2025): Las ciencias de la Tierra en Educación Primaria: un análisis del currículo de la LOMLOE. Enseñ. Cienc., **43**(2), 23-40. DOI: 10.5565/rev/ensciencias.6221.
- UNESCO (2017): Education for Sustainable Development Goals: learning objectives. París, UNESCO. 67 p. DOI: 10.54675/CGBA9153.

First Evidence of a Gold-Bearing Skarn Deposit in the Catalan Coastal Ranges

Maria Barranco-Garcia (1*), Adrià Sánchez-Bort (1), Laura Domingo-Cazorla (1), Biel Boixader-Pons (1), Arlet González-Garriga (1), Sara Rodríguez (1), Marçal Montplet-Matas (1), Daniel Meroño (1), Isaac Corral (1), Dídac Navarro-Ciurana (1)

(1) Departament de Geologia, Edifici C, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Espanya)

* corresponding author: maria.barrancog@autonoma.cat

Palabras Clave: Skarn, Oro, Cordilleras Costeras Catalanas. **Key Words:** Skarn, Gold, Catalan Coastal Ranges.

INTRODUCTION

The Catalan Coastal Ranges (CCR), NE Spain, host a wide variety of ore deposits related to Paleozoic basement metamorphic and igneous rocks. Mineral occurrences in the Montseny-Guilleries massif include magmatic-hydrothermal ores such as the Gualba skarn deposit and hydrothermal vein deposits such as Les Mines d'Osor (e.g., Ayora et al., 1990). Within the Guilleries Massif, the Camí del Clascar ancient mine represents a Fe-(Cu-Zn) occurrence that was historically exploited in the 20th century. Although recent studies at this deposit revealed the occurrence of Au (Meroño, 2024), a detailed mineralogical investigation is needed to understand its mineral paragenesis and deposit model. This study aims to recharacterize the Camí del Clascar ore through fieldwork, petrographic and mineralogical analyses to define its mineralization style and evolution.

GEOLOGICAL CONTEXT

The Les Guilleries Massif, located in the NE of the CCR, is mainly composed of Cambro-Ordovician metasedimentary units and orthogneisses cut by Variscan intrusions. The massif is divided into three blocks separated by NE-SW normal faults (Martínez et al., 2011). The Camí del Clascar deposit is hosted in the Osor block, which represents the deepest crustal level of the massif. It is characterized by sillimanite-grade metamorphic rocks such as metapelites, metapsammites, calc-silicate rocks, amphibolites and orthogneisses (Martínez et al., 2008). Several Variscan igneous bodies intruded extensively into the metamorphic rocks. The intrusive complexes include ~323 Ma quartz-diorites, diorites, and hornblende gabbros; 305-299 Ma granites; ~284 Ma porphyritic granitoids, and 262-265 Ma lamprophyres (Martínez et al., 2008; Mellado et al., 2022). The hydrothermal activity is thought to have generated epigenetic mineralizations such as Camí del Clascar (Meroño, 2024).

MATERIALS AND METHODS

This study uses 81 samples from mineralized zones and host rocks of Camí del Clascar collected from previous works and stored at UAB. Petrographic and mineralogical analyses of 20 selected representative samples were carried out using transmitted and reflected light microscopy, complemented by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS; Zeiss EVO MA) at an operating voltage of 20 kV to corroborate and/or identify minor mineral phases. Eight samples were dried, ground to <75 µm, and mounted in back-loading holders, and analyses were performed using a X'Pert-Philips diffractometer with Cu radiation and a PIXcel1D detector under operating conditions of 40 kV and 40 mA, a scan rate of 5°/min over a 4-60° (2θ) range. The mineral phases are identified using the PANalytical X'Pert HighScore v.20 software and the PDF-2 database.

MINERALOGY AND PETROGRAPHY

Field observations reveal a subvertical quartz-feldspar-biotite granite porphyry dike (1-1.5 m thick) intruding calcic marbles interlayered within metapelites. The dike displays chilled margins and mildly sericitized plagioclase and chloritized biotite. Calc-silicate mineral assemblage defines a well-developed proximal-to-distal zoning. The proximal zone is dominated by garnet >> pyroxene (Fig. 1A). Garnet is composed of centimetric andradite (locally andradite-grossular) crystals with compositional zoning from Al-rich cores to Fe-rich rims and displaying

granoblastic texture. Garnet intergranular spaces are filled by pyroxene, magnetite, pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite. The distal zone is dominated by pyroxene>wollastonite>>garnet (Fig. 1B). Pyroxene (hedenbergite>diopside>>johannsenite) extends over several meters from the intrusion. Amphiboles and epidote occur together locally replacing pyroxenes. The sulfide assemblage in the distal zone is characterized by sphalerite, with minor chalcopyrite and pyrrhotite inclusions, and traces of galena and magnetite.

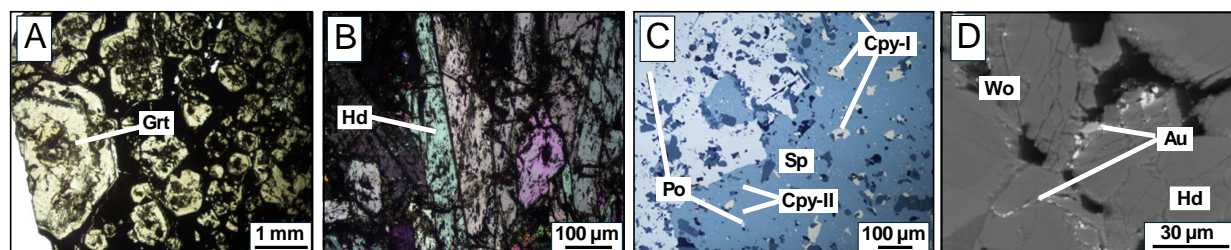


Fig 1. Mineralogy of the Camí del Clascar deposit (Meroño, 2024). A) Transmitted light photomicrographs (TLP) of garnet (Grt) alteration zone. B) TLP of pyroxene (Hd: hedenbergite) alteration zone. C) Reflected light photomicrograph of ore zone (Po: pyrrhotite; Cpy: chalcopyrite; Sp: sphalerite). D) SEM-backscattered electron image showing native gold (Au) in fractures and interstices within hedenbergite and wollastonite (Wo).

The main ore zone consists of a massive sulfide body up to 12 m long and ~1 m thick with a structural orientation of 257/17. It is dominated by pyrrhotite with abundant chalcopyrite and minor sphalerite (Fig. 1C), recording a progressive evolution from Fe-rich to Cu-Zn sulfide assemblages. Chalcopyrite replaces pyrrhotite and is closely associated with minor augite, ferro-actinolite (100–150 µm), tremolite, epidote, fibrous chlorite and titanite. Magnetite (~100 µm) is commonly intergrown with chalcopyrite, whereas sphalerite replaces pyrrhotite and exhibits well-developed chalcopyrite disease textures (Cpy-II), with abundant pyrrhotite and galena inclusions (<50 µm). Pyrrhotite, which is locally fractured, locally replaced by marcasite, forming characteristic “bird’s eye” intergrowths, and hematite. Native bismuth, bismuthinite, acanthite, native silver, and hessite occur in fractures and interstices. Moreover, Au particles are found in the pyroxene>garnet zone, mainly as Pd-alloys and native gold of <10 µm in size (Fig. 1D), both within pyroxene and wollastonite fractures and cleavage.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The Camí del Clascar deposit is interpreted as a calcic exoskarn system formed through hydrothermal fluid interaction associated with a granite porphyry dike, as pointed by Meroño (2024). The mineralogical zoning reflects a classical metasomatic gradient from garnet to pyroxene to sulfide-dominated assemblages, with no evidence of endoskarn development. The prograde stage involved replacement of marble by wollastonite followed by hedenbergite and andradite with early magnetite and pyrrhotite precipitation. The retrograde stage is composed of actinolite, amphiboles, epidote, and pyrrhotite-chalcopyrite-sphalerite-galena. Later hydrothermal activity introduced Bi, Ag, Au, Pd and Te into the skarn system. The dominance of Fe-sulfides and low abundance of magnetite support an interpretation as a Fe-Cu±Zn-Pb skarn with relevant Au-Ag-Pd-Te enrichment. This represents the first documented gold-bearing skarn mineralization in the Catalan Coastal Ranges and suggests a complex metallogenic evolution, with potential economic significance (Theodore et al., 1991).

REFERENCES

- Ayora, C., Soler, A., Melgarejo, J.C. (1990): The Hercynian ore deposits from the Catalonian Coastal Ranges. *Acta Geol. Hisp.*, **25**, 65–73.
- Martínez, F.J., Reche, J., Iriando, A. (2008): U-Pb Shrimp-RG zircon ages of Variscan igneous rocks from the Guillerries massif (NE Iberia pre-Mesozoic basement). *Geological implications*. *C. R. Geosci.*, **340**, 223–232.
- , Iriando, A., Dietsch, C., Aleinikoff, J.N., Peucat, J.J., Cirès, J., Reche, J., Capdevila, R. (2011): U-Pb SHRIMP-RG zircon ages and Nd signature of lower Paleozoic rifting-related magmatism in the Variscan basement of the Eastern Pyrenees. *Lithos*, **127**, 10–23.
- Mellado, E., Corbella, M., Kylander-Clark, A. (2022): Allanite in Variscan Post-Collisional Lamprophyre Dykes from Les Guillerries (NE Iberia) as a Part of Rare Earth Elements Recycling in Collisional Orogens. *Minerals*, **12**, 954.
- Meroño, D. (2024): Caracterización mineralógica y petrográfica del depósito del Camí del Clascar (Les Guillerries, NE Península Ibérica). Trabajo Final de Máster, Universitat Autònoma de Barcelona, 25 p.
- Theodore T.G., Orris G.J., Hammarstrom J.M., Bliss J.D. (1991): Gold-Bearing Skarns. *U.S. Geological Survey Bulletin*, **1930**, 72 p.

Caracterización de helvina procedente de pegmatitas de Malpartida (Guarda, Portugal)

Santos Barrios Sánchez (1*), José Manuel Compañía Prieto (2), Ángel Santamaría López (3), Fernando Sánchez Cuadrado (4), Enrique Ortiz de Zárate (5)

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

(2) Research and Quality Centre Cementir Holding S.p.A., DK-9220, Aalborg (Denmark)

(3) Servicio de Difracción de Rayos-X, Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

(4) Investigador independiente, 37008, Salamanca (España)

(5) Investigador independiente, 01200, Álava (España)

* corresponding author: s.barrios@usal.es

Palabras Clave: Helvina, Pegmatita, Malpartida. **Key Words:** Helvine, Pegmatite, Malpartida.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El área de Malpartida destaca por la presencia de numerosas canteras dedicadas a la explotación de granito ornamental. Se trata de monzogranitos calcoalcalinos sinorogénicos y tardivariscos, emplazados en metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico (Precámbrico-Cámbrico inferior). Son de grano medio y están formados por cuarzo, microclina, oligoclasa, albita, biotita y moscovita y minerales accesorios (p.e., apatito, circón, magnetita o rutilo). Tras una deformación tardía se generaron diaclasas y fracturas (NNE-SSO) en las que encajaron las pegmatitas (Carvalho, 1959). En ocasiones, éstas muestran una amplia diversidad mineralógica, con minerales poco habituales como la helvina y aunque su presencia ya había sido puesta de manifiesto en la zona, se ha recuperado la que es, posiblemente, la mayor concentración de este mineral documentada en la Península Ibérica. Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo una primera caracterización petrográfica y química de esta especie.

METODOLOGÍA

Tras una revisión *de visu*, se estudiaron 6 láminas delgadas mediante un microscopio petrográfico (Dpto. de Geología de la USAL) y se realizaron 20 análisis puntuales por microfluorescencia de rayos-X (espectrómetro Bruker M4 Tornado del Servicio de Difracción de Rayos-X de la USAL) sobre las caras de 16 de cristales, además de mapas de elementos en 4 conjuntos de cristales para determinar su distribución y posibles zonados.

El grupo de la Helvina ($\text{Be}_3\text{M}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$) constituye una serie isomorfa de silicatos de metal(II)-Be-S, donde M está ocupado por Mn, Fe o Zn: helvina ($\text{Be}_3\text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$), danalita ($\text{Be}_3\text{Fe}^{2+}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$), genthelvina ($\text{Be}_3\text{Zn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$). La técnica analítica empleada determina los elementos y su proporción relativa, excepto cuando su número atómico es inferior al del Na ($Z=11$), como es el caso del Be. Sin embargo, para identificar la especie es suficiente conocer la proporción atómica de Mn, Fe y Zn, al ser los elementos que se sustituyen en la solución sólida (Zhu y Li, 2023). Los espectros se procesaron con el software ESPRIT M4 v.1.5.2.65 y el O se calculó estequiométricamente.

RESULTADOS

Las pegmatitas están formadas por cuarzo, albita, moscovita, feldespato potásico y cristales diseminados de biotita y turmalina. La helvina se dispone sobre los tres primeros en forma de cristales individuales idiomorfos (de hasta 1 cm) o formando agregados (Figura 1A). Presenta color naranja, hábito tetraédrico y vértices generalmente truncados y al microscopio se observa de color marrón, con fuerte relieve (Figura 1B) e isotropa. También se han reconocido cristales prismáticos de apatito incoloros y cristales pseudoctaédricos azulados de anatasa (submilimétricos) (Fig. 1A), así como recubrimientos parciales de ópalo hialino y carbonatos.

Las proporciones atómicas de Mn, Fe y Zn en cada análisis se han representado en un diagrama ternario (Fig. 1C), donde se aprecia que el contenido de S es elevado y el de Mn es muy superior al de Fe-Zn. Se han añadido, para su comparación, los datos analíticos disponibles de ejemplares de La Cabrera (González del Tánago, 1997) y de San Finx (Losada et al., 2023), observándose que, en general, éstos presentan mayores contenidos de Fe y Zn,

respectivamente. En los mapas de elementos se han reconocido diferencias en los contenidos de Mn, Fe y Zn entre cristales, pero no dentro de un mismo cristal, por lo que no se han observado zonaciones, al igual que sucede en el microscopio. Los resultados analíticos, la presencia de S, la morfología tetraédrica de los cristales y sus características petrográficas (isotropía), confirman que se trata de helvina.

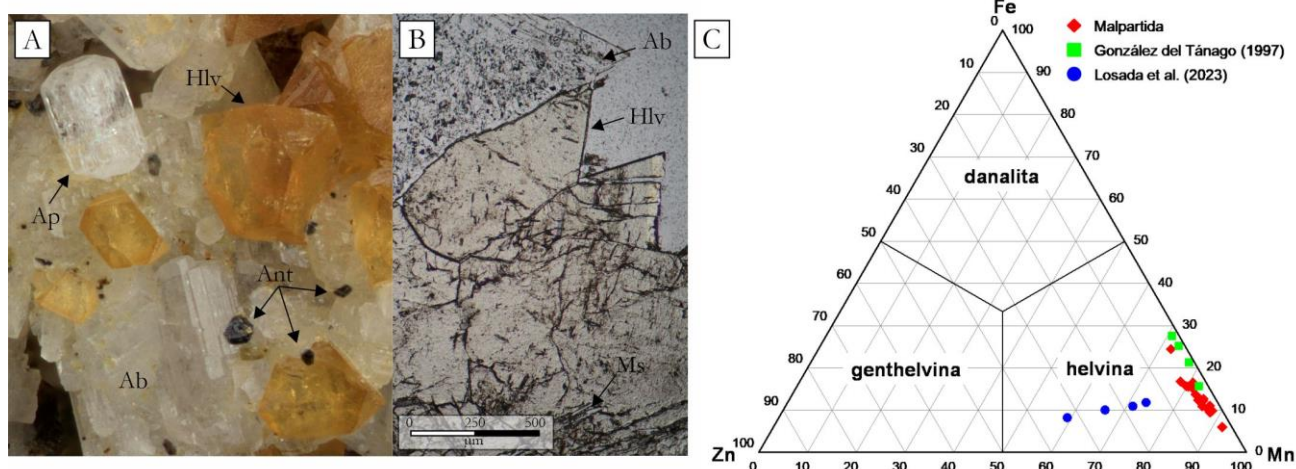


Fig 1. A) Cristales de helvina (Hlv) sobre albita (Ab), acompañados de apatito (Ap) y anatasa (Ant). Encuadre de la fotografía 1,4 mm. B) Cristales de helvina sobre albita con inclusiones de moscovita (Ms) (microscopio petrográfico, LT). C) Diagrama triangular Mn-Zn-Fe (% at.) con los resultados de análisis por microfluorescencia de rayos-X de helvinas de Malpartida, La Cabrera (González del Tánago, 1997) y San Finx (Losada et al., 2023).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El conjunto de helvinas analizado muestra contenidos en Zn bastante bajos, al igual que en La Cabrera, pero al contrario que las de San Finx, que es mayor. Respecto a su origen, la presencia de minerales de Be implica la acción de fluidos residuales enriquecidos en este elemento. Sin embargo, no se han identificado otros minerales portadores de Be, como el berilo, que suele ser habitual en este tipo de rocas. La ausencia de berilo puede deberse a que, tras su formación en una etapa pegmatítica, habría sido desestabilizado durante etapas hidrotermales posteriores de menor temperatura y baja presión confinante (González del Tánago, 1997). Bajo condiciones muy específicas de fugacidad de S y O, se habría favorecido la formación de helvina, explicando así su escasez (Burt, 1980). Finalmente, estas muestras presentan una notable relevancia mineralógica por su rareza, el número, el tamaño y el excelente estado de conservación. Este hecho es más significativo considerando las escasas referencias en la Península Ibérica y la ausencia en la bibliografía de análisis químicos de este mineral procedente de una localidad portuguesa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a los trabajadores de la Pedreira Alcázar el permiso concedido para muestrear y obtener los ejemplares estudiados.

REFERENCIAS

- Burt, D.M. (1982): Minerals of beryllium. In "Granitic Pegmatites in Science and Industry", P. Černý, ed. Miner. Assoc. Canada, Short Course Handbook, **8**, 135-148.
- Carvalho, A. (1959): Notícia Explicativa da Folha 15-D Figueira de Castelo Rodrigo na escala de 1/50.000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 18 p.
- González del Tánago, J. (1997): Allanita-(Nd) y minerales de elementos raros en las pegmatitas graníticas de La Cabrera, Madrid (Sistema Ibérico Central). Rev. Soc. Geol. Esp., **10**(1-2), 83-105.
- Losada García, I., Rodríguez Terente, L.M., Borrajo, I., Fernández González, M.A. (2023): Caracterización de minerales del grupo de la helvina en San Finx (A Coruña, España). Macla, **27**, 85-86.
- Zhu, Y. Li, X. (2023): The chemical composition of helvine-group minerals and implications for ore genesis: case studies from the Dawan, Qidushan and Taoxikeng deposits. Can. J. Mineral. Petrol., **61**, 569-592. DOI: 10.3749/2200067.

Papel de la sílice en la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio a partir de precursores amorfos

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

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

* corresponding author: abarrysosa@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato amorfo, Dolomitización, Mineralización baja temperatura, Cuevas. **Key Words:** Amorphous carbonates, Dolomitization, Low temperature mineralization, Caves.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, el proceso de cristalización mineral se ha modelado como la acreción de iones alrededor de un centro de nucleación inicial. Sin embargo, en las últimas décadas se ha propuesto un modelo de cristalización alternativo “no clásico” (Putnis et al., 2021). Este último modelo propone que los procesos de cristalización estarían mediados por precursores amorfos de tamaños nanométricos que bajo condiciones termodinámicamente favorables se transformarían formando fases cristalinas estables (Putnis et al., 2021). En el caso de la formación de carbonatos a baja temperatura, como magnesita, calcita o aragonito, existen cada vez más evidencias de que la vía “no clásica” es la predominante, especialmente en procesos de biomineralización (Weiner y Addadi, 2011).

Las cuevas kársticas representan ejemplos de ambientes donde procesos de formación y transformación de carbonatos a baja temperatura ocurren activamente, lo que las convierte en laboratorios naturales excepcionales para investigar estos procesos. Los resultados de un estudio realizado por nuestro grupo han demostrado la formación de magnesita ($MgCO_3$) y dolomita ($MgCa(CO_3)_2$) a baja temperatura en depósitos tipo “moonmilk” de la Cueva de Nerja (Málaga) mediante rutas de formación no clásicas, originadas a partir de precursores amorfos de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC) (Bonilla-Correa et al., 2025a). Además, resultados experimentales han mostrado que el carbonato de magnesio amorfo (AMC) es inestable a valores de pH inferiores a 10,5 y recristaliza rápidamente en fases hidratadas como la nesquehonita $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2(H_2O)$ (Bonilla-Correa et al., 2025b). Dado que las aguas de goteo de la cueva de Nerja presentan un pH de $8,1 \pm 0,2$, la preservación de fases amorfas de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC) en depósitos de moonmilk solo sería posible si estas fases son estabilizadas eficazmente. En este contexto, el material exopolimérico segregado por los microorganismos residentes en la cueva y la sílice disuelta podrían desempeñar un papel fundamental en la estabilización de los carbonatos amorfos.

En este estudio presentamos resultados experimentales preliminares que tienen por objetivo evaluar el efecto de la sílice en la estabilidad de fases de carbonato amorfo. Partimos de la hipótesis de que tanto la sílice disuelta como la sepiolita identificada en las muestras de moonmilk de la Cueva de Nerja pueden actuar como fuentes de sílice capaces de estabilizar precursores amorfos de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC). Además, la sepiolita, como se ha comprobado en presencia de otros filosilicatos como la esmectita (Molnár et al., 2023), podría actuar como sustrato para la nucleación heterogénea, favoreciendo la posterior cristalización de dolomita y magnesita, y desempeñando así un papel clave en la mineralización de carbonatos de calcio y magnesio a partir de precursores amorfos.

MÉTODOS

Los experimentos se llevaron a cabo usando una unidad de titración automática (Titrino plus, Metrohm). Se prepararon una serie de soluciones de $CaCl_2$ y $MgCl_2$ que se añadieron de forma controlada a un reactor de teflón conteniendo un buffer de carbonato potásico a una temperatura constante de 22 °C. Para realizar esta serie de experimentos, se escogieron las siguientes proporciones de Mg:Ca: 1:0, 3:1, 2:1 y 1:1. Para cada proporción, se hicieron tres tratamientos, cada uno de ellos en triplicado: adición de silicio (0,05M Na_2SiO_3), adición de sepiolita y control (no se añadió ninguna fuente de silicio al buffer de carbonato de potasio). El progreso de la reacción se

siguió en tiempo real mediante la medida del pH, la turbidez, la conductividad y la concentración de calcio usando sondas situadas dentro del reactor. Inmediatamente tras finalizar cada uno de los experimentos, se filtró la solución resultante para obtener los amorfos resultantes. Esas fases amorfas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de infrarrojos (FTIR) y termogravimetría (TGA). Además, se usó difracción de rayos X (DRX) para verificar la ausencia de fases cristalinas en las muestras que contenían amorfos, y para identificar las fases cristalinas resultantes de la cristalización de dichos amorfos.

RESULTADOS PRELIMINARES

La medida de la turbidez permitió seguir el progreso de la reacción en tiempo real debido a que, al nuclear, aumenta la turbidez, y, por lo tanto, disminuye la transmitancia. La proporción Mg:Ca tuvo un efecto importante sobre la velocidad de nucleación, ya que, a mayor proporción de Ca, más rápido se produce la nucleación. Así, para los tratamientos 1:0 Mg:Ca, la solución comenzó a nuclear en torno a los 700 s, 400 s en el caso de la 3:1, 330 s para la 2:1 y 240 s para la 1:1. No se observó que la adición de sepiolita o sílice tuviese ningún efecto significativo sobre el tiempo inicial de nucleación. Sin embargo, las pendientes de las curvas de turbidez resultantes fueron apreciablemente menores en presencia de sepiolita en todas las proporciones Mg:Ca. Al cristalizar, se generó nesquehonita $Mg(HCO_3)(OH)\cdot 2(H_2O)$, y en los tratamientos conteniendo calcio, se generó además monohidrocalcita ($CaCO_3\cdot H_2O$).

INTERPRETACIÓN PRELIMINAR Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados preliminares confirman el efecto del Mg sobre la estabilización de las fases amorfas carbonato, retrasando el tiempo de nucleación. Sin embargo, no se observó ningún efecto de la presencia de sílice y sepiolita en el tiempo de inicio de la nucleación, aunque las pendientes de las curvas tras la nucleación fueron menos pronunciadas en los experimentos conteniendo sepiolita, indicando que su presencia puede jugar un papel en el control de la velocidad de crecimiento. Experimentos adicionales se realizarán para evaluar con mayor detalle las condiciones que controlan la transformación de las fases amorfas a fases cristalinas, así como para determinar el papel específico de la sílice disuelta y de la sepiolita en estos procesos. Asimismo, los amorfos sintetizados en laboratorio se utilizarán en experimentos posteriores in situ en la Cuevas de Nerja, con el objetivo de analizar la influencia de los ciclos naturales de humedad y sequedad sobre su cristalización. Paralelamente, se llevarán a cabo experimentos destinados a evaluar el papel de la microbiota en dichas transformaciones. En conjunto, todos estos resultados contribuirán a esclarecer y mejorar la comprensión de los mecanismos que controlan la formación de carbonato como dolomita y magnesita a bajas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por las ayudas CNS2024-154148, PID2024-161146OB-C21 y PID2024-157386NB-I00 financiadas por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por fondos FEDER (UE).

REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Asta, M.P., Jiménez de Cisneros, C., Liñán-Baena, C., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2025a): Precursors to dolomite and magnesite in caves: the case of Nerja Cave, Spain. *Proceedings Goldschmidt Conference 2025*.
- , Ruiz-Agudo, C., Asta, M.P., Huber, L., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2025b): Stability of amorphous magnesium carbonate at low T and variable pH conditions. *Proceedings Goldschmidt Conference 2025*.
- Molnár, Z., Dódony, I., Pósfai, M. (2023): Transformation of amorphous calcium carbonate in the presence of magnesium, phosphate, and mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **345**, 90–101. DOI: 10.1016/j.gca.2023.01.028.
- Putnis, C.V., Wang, L., Ruiz, E. (2021): Crystallization via Nonclassical Pathways: Nanoscale Imaging of Mineral Surfaces. En: Zhang (ed.), *Crystallization via Nonclassical Pathways Volume 2: Aggregation, Biomineralization, Imaging & Application*. ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington, DC.
- Weiner, S., Addadi, L. (2011): Crystallization Pathways in Biomineralization. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 21–40. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-095803.

Evidencia del papel del carbonato de calcio y magnesio amorfo en la formación de dolomita y magnesita

Sarah Bonilla-Correa (1*), Encarnación Ruiz-Agudo (1), Concepción Jiménez de Cisneros (2), Cristina Liñán-Baena (3,4), Isabel Sánchez Almazo (5), Carlos Rodríguez-Navarro (1), María P. Asta (1)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC), 18100, Armilla, Granada (España)

(3) Instituto de Investigación Fundación Pública de Servicios Cueva de Nerja, 29787, Nerja (España)

(4) Departamento de Ecología y Geología, Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

(5) Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

* corresponding author: sbonilla@ugr.es

Palabras Clave: Dolomita, Magnesita, Carbonatos amorfos. **Key Words:** Dolomite, Magnesite, Amorphous carbonate.

INTRODUCCIÓN

La formación de dolomita y magnesita a bajas temperaturas ($<40\text{ }^{\circ}\text{C}$) constituye un proceso complejo debido a la interacción de diversos factores que aún no se comprende completamente. Entre estos factores destacan la denominada barrera cinética (controlada por variables como la relación Ca/Mg del fluido inicial), las fluctuaciones ambientales, la presencia de sílice en solución y la actividad microbiana. Diversos estudios sugieren que la formación de carbonatos cristalinos en numerosos entornos naturales está precedida por la aparición de fases amorfas, a través de vías de nucleación no clásicas. En el caso de la dolomita y la magnesita, este mecanismo de cristalización no clásica ha sido observado en condiciones de laboratorio; sin embargo, hasta el momento no se ha demostrado de forma concluyente la existencia de fases amorfas precursoras de estos carbonatos en ambientes naturales (Frisia et al. 2018; Raudsepp et al. 2024). En este estudio, realizado en la Cueva de Nerja (Málaga, España), se documenta por primera vez la presencia de carbonatos amorfos de magnesio (AMC) y de calcio y magnesio (ACMC) como precursores en la formación de magnesita y dolomita a baja temperatura en un ambiente natural. Este hallazgo se ha registrado en depósitos de moonmilk de dicha cueva, típicamente desarrollados en las paredes, los techos o en formaciones como *gours* en condiciones de elevada humedad. Estos depósitos, de aspecto blanco, están compuestos por carbonatos que precipitan a partir del agua de goteo. La cueva se desarrolla en mármoles dolomíticos del Triásico Medio pertenecientes a la Unidad de Aljara, en las Zonas Internas de la Cordillera Bética (sureste de España). Presenta una temperatura media anual de $18,1 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un pH cercano a la neutralidad ($8,0 \pm 0,2$). El sistema hidrológico muestra un desfase entre los eventos de precipitación y la respuesta en forma de goteo de, aproximadamente, 6 a 8 meses en la zona turística y de 1 a 2 meses en la zona no turística. El caudal de goteo alcanza valores máximos en primavera y verano y mínimos en otoño e invierno (Carrasco et al., 2006). Las condiciones de ventilación del área turística favorecen la evaporación y, en consecuencia, la precipitación de carbonatos, mientras que las áreas no turísticas mantienen condiciones de humedad elevada.

METODOLOGIA

Se analizaron muestras de moonmilk de la zona turística (galería de Cataclismo) y otra zona no turística (paso de galería Inmensidad-Lanza) tomadas durante dos años (2024-2025). Se caracterizaron con varias técnicas, como difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD) en el sincrotrón Soleil de Francia ($\lambda = 0,67157\text{ \AA}$ (18 keV), con un rango angular de 0° a $55^{\circ} 2\theta$ y recopilación de datos de difracción cada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante las rampas de calentamiento ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) para identificar posible incorporación intracristalina de compuestos orgánicos; difracción de rayos X estándar (XRD), con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$; $3\text{--}70^{\circ} 2\theta$); espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un equipo JASCO FTIR 6600 (400 a 4000 cm^{-1} , resolución de 2 cm^{-1} y 64 acumulaciones); termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un sistema Mettler-Toledo TGA (25–950 $^{\circ}\text{C}$; 10 K/min; flujo de aire de 120 mL/min). Las características texturales y microestructurales se analizaron con

microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Thermo Fisher Scientific TALOS F200X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, la composición y la estructura química se analizaron mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN), utilizando la técnica de giro en ángulo mágico (MAS) en un espectrómetro Bruker de 500 MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mineralógica del moonmilk permitió identificar la coexistencia de fases cristalinas, como la huntita ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y magnesita (MgCO_3), junto con precursores amorfos de carbonato de magnesio-calcio (ACMC), carbonato de magnesio (AMC) y silicato de magnesio (AMS). Los resultados sugieren que la huntita actúa como el principal reservorio de magnesio en el sistema y que, al entrar en contacto con el agua de infiltración, experimenta procesos de disolución y reprecipitación local que favorecen la formación de carbonatos amorfos de Mg y Ca (A(C)MC) en los bordes de los cristales. La formación de AMC o ACMC está estrechamente vinculada a la dinámica de la infiltración del agua meteórica. En este sentido, es fundamental considerar la estacionalidad climática, con periodos secos (mayo-octubre) y húmedos (noviembre-abril) como un factor clave en los procesos de precipitación, ya que controlan tanto las concentraciones iónicas como la relación Mg/Ca en el agua de infiltración, induciendo variaciones mineralógicas en el moonmilk. En este contexto, la interacción con fluidos relativamente enriquecidos en Ca^{2+} favorece la formación de protodolomita, mientras que fluidos con mayor contenido en Mg^{2+} promueven la formación de magnesita tras la precipitación de ACMC y AMC, respectivamente. No obstante, la estabilidad de estos precursores amorfos es altamente sensible a las condiciones fisicoquímicas, especialmente al pH y la temperatura. Estudios previos han mostrado que la estabilidad de estos precursores disminuye a medida que disminuyen tanto el pH como la temperatura (Bonilla-Correa et al., 2025). En condiciones de pH menor a 10.5 y temperaturas bajas ($<18^\circ\text{C}$), similares a las de la cueva de Nerja, el AMC tiende a cristalizar rápidamente formando nesquehonita. Sin embargo, esta fase cristalina no ha sido detectada en los depósitos de moonmilk, lo que sugiere la intervención de factores adicionales que favorecen la estabilidad de la fase amorfa. Como la presencia de sílice y materia orgánica, fruto de la actividad microbiológica detectada en la cueva, que actúa como inhibidor de la cristalización, favoreciendo la persistencia de los precursores amorfos necesarios para la formación final de dolomita y magnesita.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por las ayudas CNS2024-154148, PID2024-157386NB-I00, PID2024-161146OB-C-21, PID2021-125619OB-C22 financiadas por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER, UE y por la Unidad de Excelencia Carbonatos de la Universidad de Granada UCE-PP2016-05.

REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Ruiz-Agudo, C.R., Asta, M.P., Rodríguez-Navarro, C.R., Ruiz-Agudo, E.R. (2025): Estabilidad del carbonato de magnesio amorfo en función del pH y la temperatura. *Macla*, **28**, 50-51.
- Carrasco, F., Andreo, B., Liñán, C., Mudry, J. (2006): Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). *C. R. Géosci.*, **338**, 1203–1212.
- Frisia, S., Borsato, A., Hellstrom, J. (2018): High spatial resolution investigation of nucleation, growth and early diagenesis in speleothems as exemplar for sedimentary carbonates. *Earth-Sci. Rev.*, **178**, 68–91.
- Raudsepp, M.J., Wilson, S., Zeyen, N., Arizaleta, M.L., Power, I.M. (2024): Magnesite everywhere: Formation of carbonates in the alkaline lakes and playas of the Cariboo Plateau, British Columbia, Canada. *Chem. Geol.*, **648**, 121951.

Mineralogía de arcillas en la transición continental-marino durante el Episodio Pluvial del Carniense (CPE), este de Iberia

Isabel Boullosa (1,2*), José F. Barrenechea (1,2), José López-Gómez (1)

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

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

* corresponding author: isabel.boullosa@csic.es

Palabras Clave: Episodio Pluvial del Carniense, Triásico, Paleoambiente, Mineralogía de arcillas. **Key Words:** Carnian Pluvial Episode, Triassic, Paleoenvironment, Clay mineralogy.

INTRODUCCIÓN

El Episodio Pluvial del Carniense (CPE) es un episodio climático global ocurrido a finales del Triásico (Simms y Ruffell, 1990). La región del Peri-Tetis estaba dominada por un clima semiárido y cálido, sin embargo, esta tendencia se vio interrumpida durante el Juliense (Carniense), por un intervalo de unos 2 millones de años de condiciones climáticas húmedas y cálidas, el CPE (Dal Corso et al., 2018). Este cambio está documentado en el registro sedimentario a nivel global, y afectó tanto a los ecosistemas terrestres como marinos provocando extinciones de varias especies y también la radiación de muchas otras como los dinosaurios y mamíferos (Bernardi et al., 2018).

El registro sedimentológico muestra la expansión de sistemas fluviales que ocuparon extensas áreas y, a causa del aporte de sedimentos terrígenos, la interrupción en el desarrollo de las plataformas carbonatadas marinas (Rigo et al., 2007). En Iberia, este episodio se encuentra representado en la Formación Manuel o Unidad K2 del Grupo de Valencia, donde se muestra el desarrollo de sistemas aluviales en las áreas más próximas al Macizo Ibérico y la transición al mar hacia el SE. Esta Formación está datada como Juliense, Carniense medio, según análisis palinológicos y por ammonites (*Daxatina canadensis*) en su equivalente lateral, la Unidad Arenal d'en Castell (Escudero-Mozo et al., 2014; López-Gómez et al., 2017).

Dado que estos materiales sedimentarios no han sufrido apenas deformación ni diagénesis avanzada, Barrenechea et al. (2018) describen, en secciones continentales próximas al Macizo Ibérico, variaciones en la mineralogía de arcillas que relacionan con estos cambios paleoambientales. El objetivo de este trabajo es comparar esas variaciones con aquellas secciones lateralmente equivalentes correspondientes a la transición continental-marina, hacia la línea de costa, al SE de la península ibérica.

METODOLOGÍA

Se han estudiado un total de 56 muestras correspondientes a una sección estratigráfica, perteneciente a la transición con la línea de costa, en Montealegre del Castillo (Albacete, SE de España). Para caracterizar la mineralogía de las muestras se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) en polvo. También se realizaron análisis de DRX en agregados orientados de la fracción <2 µm con el fin de determinar la mineralogía de arcillas. Paralelamente las muestras fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microsonda electrónica (EPMA) para obtener información adicional textural y composicional en especial de la mineralogía de arcillas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras estudiadas están compuestas principalmente de cuarzo, feldespatos (albita y ortosa), calcita y hematites. En cuanto a la mineralogía de arcillas encontramos illita en todas las muestras y ocasionalmente clorita magnésica. Las variaciones composicionales en la mineralogía de arcillas siguen cierto patrón entre las muestras recogidas en sedimentos fluviales y aquellas muestras recogidas en sedimentos con influencia marina. Además, en las muestras

obtenidas de medios lacustres que contienen materia orgánica, la formación de clorita rica en Mg parece inhibirse en comparación con las muestras sin contenido orgánico.

La mineralogía de arcillas en ambientes donde hay una interacción con la línea de costa difiere de la descrita por Barrenechea et al. (2018) en ambientes puramente continentales. En ese último trabajo, la mineralogía de arcillas está formada por illita y, en la parte media de las secciones estratigráficas, también pueden encontrarse caolinita y esmectita. Esta variación mineralógica junto a los datos sedimentológicos y de paleosuelos se interpreta como un aumento relativo en las condiciones de humedad del ambiente (Fig. 1).

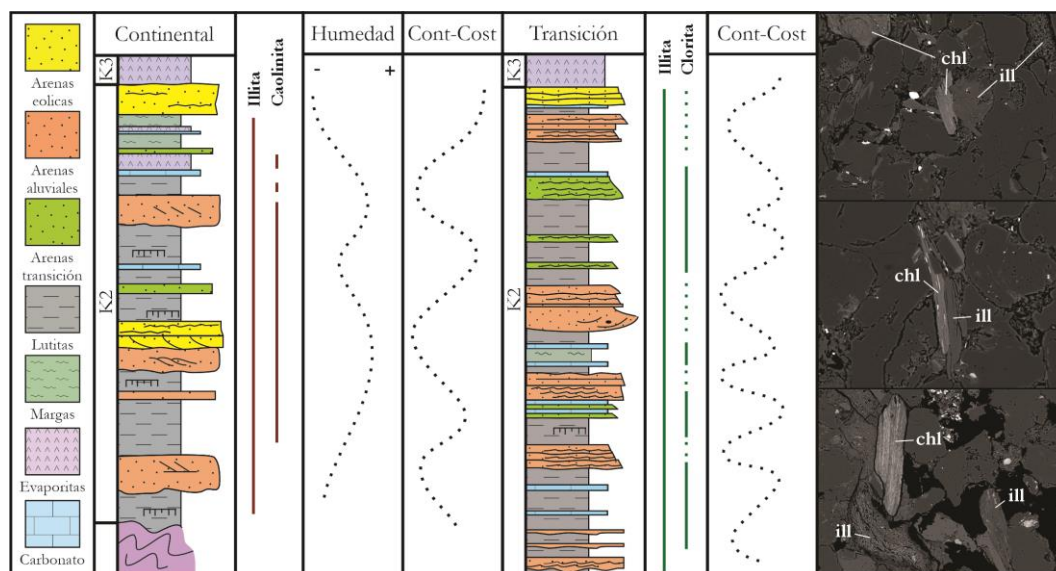


Fig 1. Columnas estratigráficas sintéticas de las secciones continentales y de transición en la península Ibérica donde se puede observar la interpretación de los resultados de la mineralogía de arcillas. Imágenes de EPMA de la mineralogía de arcillas.

La mineralogía de arcillas, tanto en ambiente continental como de transición, sugieren que la humedad relativa durante la deposición de sedimentos fue menor de lo que se había deducido inicialmente para los depósitos correspondientes al CPE en la península Ibérica. Estos resultados sugieren realizar nuevos estudios en otras zonas del peri-Tetis con la idea de conocer, con mayor precisión, la humedad relacionada con este evento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado por el proyecto PID2022-141050NB.

REFERENCIAS

- Barrenechea, J.F., López-Gómez, J., De La Horra, R. (2018): Sedimentology, clay mineralogy and palaeosols of the Mid-Carnian Pluvial Episode in eastern Spain: insights into humidity and sea-level variations. *J. Geol. Soc.*, **175**(6), 993-1003.
- Bernardi, M., Gianolla, P., Petti, F.M., Mietto, P., Benton, M.J. (2018): Dinosaur diversification linked with the Carnian Pluvial Episode. *Nat. Commun.*, **9**(1), 1499.
- Dal Corso, J., Ruffell, A., Preto, N. (2018): The Carnian Pluvial Episode (Late Triassic): New insights into this important time of global environmental and biological change. *J. Geol. Soc.*, **175**(6), 986-988.
- Escudero-Mozo, M.J., Martín-Chivelet, J., Goy, A., López-Gómez, J. (2014): Middle-Upper Triassic carbonate platforms in Minorca (Balearic islands): implications for Western Tethys correlations. *Sediment. Geol.*, **310**, 41-58.
- López-Gómez, J., Escudero-Mozo, M.J., Martín-Chivelet, J., Arche, A., Lago, M., Galé, C. (2017): Western Tethys continental-marine responses to the Carnian Humid Episode: Palaeoclimatic and palaeogeographic implications. *Glob. Planet. Change*, **148**, 79-95.
- Rigo, M., Preto, N., Roghi, G., Tateo, F., Mietto, P. (2007): A rise in the Carbonate Compensation Depth of western Tethys in the Carnian (Late Triassic): Deep-water evidence for the Carnian Pluvial Event. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **246**(2-4), 188-205.
- Simms, M.J., Ruffell, A.H. (1990): Climatic and biotic change in the late Triassic. *J. Geol. Soc.*, **147**(2), 321-327.

Assessment of the adsorption capacity of sepiolite for antimony(III)

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

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

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

Palabras Clave: Sepiolita, Sb, Adsorción, Grupos OH superficiales. **Key Words:** Sepiolite, Sb, Adsorption, Surface OH groups.

INTRODUCTION

Different clay minerals have been studied for their adsorbent behavior toward antimony (Sb), with most efforts focused on those with two-dimensional morphologies such as kaolinite and smectite-group minerals (mainly nontronite and montmorillonite) (Xi et al., 2011, 2016; Ilgen and Trainor, 2012). However, the adsorbent characteristics of other clay minerals toward this metalloid have received very little attention to date. This is the case of sepiolite, a magnesium silicate with a one-dimensional fibrous morphology and a 2:1 (tetrahedral–octahedral–tetrahedral) structure. Sepiolite has periodically inverted tetrahedral chains and a discontinuous octahedral sheet, which generate numerous active silanol groups and channels where zeolitic water and exchangeable cations are present. This structure gives sepiolite a high specific surface area and porosity (Wang and Wang, 2019). All these structural and surface features underpin the adsorption properties of sepiolite. The adsorptive performance of sepiolite with respect to cationic metals has been thoroughly studied, showing considerable removal capacities (8–38 mg/g) for elements such as copper, cadmium, nickel, and zinc (Álvarez-Ayuso and García-Sánchez, 2003; Bourliva, 2025), and it has been proposed as an amendment for stabilizing metal-polluted soils. The main mechanisms identified for the adsorption of cationic metals by sepiolite include surface complexation on surface hydroxyl groups, magnesium replacement at octahedral edges, and cation-exchange processes. In contrast, the adsorption of metalloids by clay minerals has been found to be mainly associated with variable-charge surface groups, and these more limited mechanisms may restrict removal efficiencies. The main objective of this work was to determine the adsorption capacity of natural sepiolite for Sb(III).

MATERIALS AND METHODS

A sepiolite sample from Orera (Zaragoza, Spain), supplied by the MYTA, SA Company (SAMCA Group), was employed in this study. This mineral sample was characterized to establish its mineralogical composition, specific surface area (SSA), and point of zero net proton charge (PZNPC). The mineralogical composition was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer, the SSA was analyzed by the single-point method using a Micromeritics FlowSorb II 2300 analyzer, and the PZNPC was determined by the titration method as described by Van Raij and Peech (1972). Batch adsorption studies to establish the adsorption isotherm of Sb(III) on the sepiolite sample were performed in polypropylene flasks (50 mL) by subjecting a sepiolite dose of 5 g/L to an interaction period of 48 h with Sb(III) solutions of different concentration (1–30 mg/L) adjusted to pH 8. The interaction period was carried out on a rotary shaker in a thermostatic chamber set at 22 °C. After the interaction period, the adsorbent was separated by centrifugations (4000 rpm, 10 min) and Sb was analyzed in the resulting supernatants by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry using a Varian 720-ES instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

As determined by XRD (Fig. 1), the sepiolite sample was composed of sepiolite, along with dolomite, quartz, and illite. Its SSA and PZNPC showed values of 270 m²/g and 8.2, respectively. The adsorption isotherm obtained for the removal of Sb(III) by the sepiolite sample is shown in Fig. 2. According to the classification of Giles et al. (1960), the isotherm for the adsorption of Sb(III) on the sepiolite sample within the studied Sb(III) concentration range is C-type (constant partitioning). A linear partitioning was observed between the equilibrium concentrations (C_e) of

Sb(III) in solution and the Sb(III) amounts (X/M) removed by the sepiolite sample [$R^2 = 0.9921$ ($p < 0.001$)]. This isotherm type is characteristic of substances removed at relatively low levels. The distribution coefficient (Kd), defined as $K_d = (X/M)/C_e$, showed a value of 0.076 L/g. The maximum adsorption capacity attained by the sepiolite sample within the studied Sb(III) concentration range was 1.72 mg/g, which is considerably lower than the adsorption capacities reported for cationic metals. Above the PZNPC of the sepiolite sample, the net charge of surface hydroxyl groups becomes negative. Nevertheless, Sb(III) is present in solution in neutral form [$Sb(OH)_3^0$] in the pH range 2–10 (Filella et al., 2002); therefore, its adsorption is not expected to decrease significantly until it becomes negatively charged [$Sb(OH)_4^-$] at pH values above 10. In this regard, the adsorption of Sb(III) on variable-charge minerals has been found to remain approximately stable within this pH range (Yang et al., 2019).

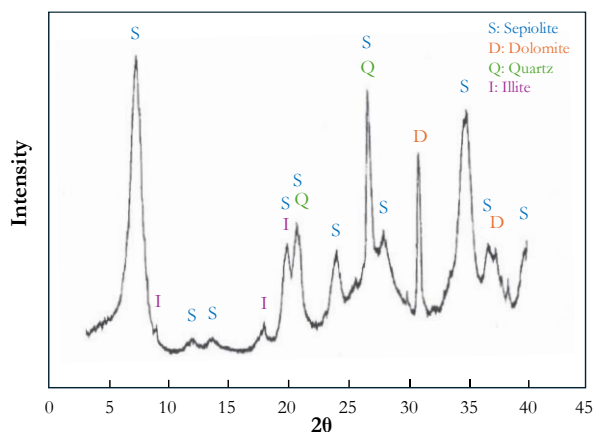


Fig 1. XRD pattern of sepiolite sample.

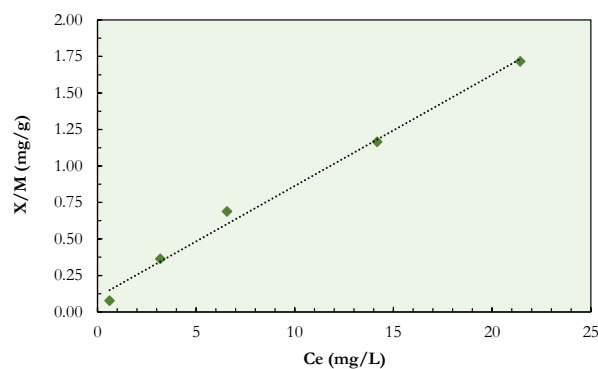


Fig 2. Adsorption isotherm of Sb(III) on sepiolite.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project PURVAL (Grant number: PID2022-141352OB-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) "A way of making Europe", European Union (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

- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. (2003): Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *Sci. Total Environ.*, **305**, 1–12.
- Bourliva, A. (2025): Heavy metal adsorption and desorption behavior of raw sepiolite: A study on Cd(II), Cu(II), and Ni(II) ions. *Minerals*, **15**, 1110.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W. (2002): Antimony in the environment: A review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Sci. Rev.*, **59**, 265–285.
- Giles, C.H., McEwans, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960): Studies in adsorption: Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use on diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of soils. *J. Chem. Soc.*, **786**, 3973–3993.
- Ilgen, A.G., Trainor, T.P. (2012): Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 843–851.
- Van Raij, B. & Peech, M. (1972): Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **36**, 539–695.
- Wang, A., Wang, W. (2019): *Nanomaterials from clay minerals-A new approach to green functional materials*. Elsevier. Cambridge, 693 p.
- Xi, J., He, M., Kong, L. (2016): Adsorption of antimony on kaolinite as a function of time, pH, HA and competitive anions. *Environ. Earth Sci.*, **75**, 1–7.
- , —, Lin, C. (2011): Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchem. J.*, **97**, 85–91.
- Yang, R., Tao, J., Huang, Q., Tie, B., Lei, M., Yang, Y., Du, H. (2019): Co-adsorption of Cd(II) and Sb(III) by ferrihydrite: a combined XPS and ITC study. *J. Soils Sediments*, **19**, 1319–1327.

Evaluating the adsorption capacity of antimony(III) on palygorskite

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

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

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

Palabras Clave: Palygorskita, Sb, Adsorción, Grupos silanol y aluminol. **Key Words:** Palygorskite, Sb, Adsorption, Silanol and aluminol groups.

INTRODUCTION

The increasing release of antimony (Sb) into the environment has raised concern due to its potential toxic effects on ecosystems and human health. To better understand its environmental behavior and to propose measures for its attenuation, the adsorption properties of different minerals toward this metalloid have become an important focus of study. Metal (oxyhydr)oxides, particularly those of iron, aluminum, and manganese (Bai et al., 2017; Sun et al., 2019; Xiang et al., 2025), along with clay minerals containing reactive aluminol groups such as kaolinite, montmorillonite, and nontronite (Xi et al., 2011, 2016; Ilgen and Trainor, 2012), have received the most attention. While the adsorptive behavior of metal (oxyhydr)oxides is well established, being considered the most important sinks for Sb in impacted environments, the adsorption performance of certain clay minerals remains largely unexplored. This is the case of palygorskite, a magnesium aluminosilicate with a one-dimensional rod-like morphology and a 2:1 (tetrahedral–octahedral–tetrahedral) structure in which periodic inversion of the tetrahedral chains creates a discontinuity in the octahedral sheet aligned with the elongation direction, and generates numerous reactive silanol groups (Wang and Wang, 2019). In addition, partial substitution of magnesium by aluminum in the octahedral sheet produces a significant population of aluminol groups. These metal-bound hydroxyl groups are known to actively adsorb Sb through the formation of inner-sphere complexes (Ilgen and Trainor, 2012). The main objective of this study was to determine the adsorption capacity of Sb(III) on natural palygorskite.

MATERIALS AND METHODS

The palygorskite used in this study originated from Bercimuel (Segovia, Spain) and was provided by MYTA, S.A. (SAMCA Group). Prior to the adsorption experiments, the material was characterized to determine its mineralogical composition, specific surface area (SSA), and point of zero net proton charge (PZNPC). Mineralogical identification was performed by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer, the SSA was measured by the single-point method with a Micromeritics FlowSorb II 2300 analyzer, and the PZNPC was determined following the titration procedure of Van Raij and Peech (1972). To obtain the adsorption isotherm of Sb(III) on palygorskite, batch adsorption experiments were conducted in 50-mL polypropylene flasks. Suspensions containing 5 g/L of palygorskite and Sb(III) solutions of defined concentrations (1–30 mg/L), previously adjusted to pH 8, were equilibrated under continuous agitation on a rotary shaker in a thermostatic chamber set at 22 °C. After equilibration, the solid phase was separated by centrifugation (4000 rpm, 10 min) and Sb concentrations in the supernatants were quantified by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry using a Varian 720-ES instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

As determined by XRD (Fig. 1), the palygorskite sample consisted mainly of palygorskite, together with muscovite, quartz, calcite, and smectite. Its SSA and PZNPC were 158 m²/g and 8.1–8.2, respectively. The adsorption isotherm obtained for Sb(III) removal by the palygorskite sample is shown in Fig. 2. According to the classification of Giles et al. (1960), the isotherm for Sb(III) adsorption on palygorskite within the studied Sb(III) concentration range corresponds to a C-type (constant partitioning). A linear relationship was observed between the equilibrium concentrations (C_e) of Sb(III) in solution and the Sb(III) adsorbed amounts (X/M) on palygorskite [$R^2 = 0.9827$ ($p < 0.001$)]. The distribution coefficient (K_d), calculated as $(X/M)/C_e$, was 0.110 L/g. The maximum adsorption

capacity reached within the studied Sb(III) concentration range was 2.18 mg/g. This value lies within the upper range of maximum adsorption capacities (0.084–3.29 mg/g) reported for Sb(III) at pH 5.5–8 on other clay minerals containing variable amounts of aluminol groups (Xi et al., 2011, 2016; Ilgen and Trainor, 2012). Because Sb(III) occurs predominantly as the neutral species $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ between pH 2 and 10 (Filella et al., 2002), the adsorption of Sb(III) on palygorskite is not expected to change significantly within this pH range, despite the change in the palygorskite surface charge above and below its PZNPC.

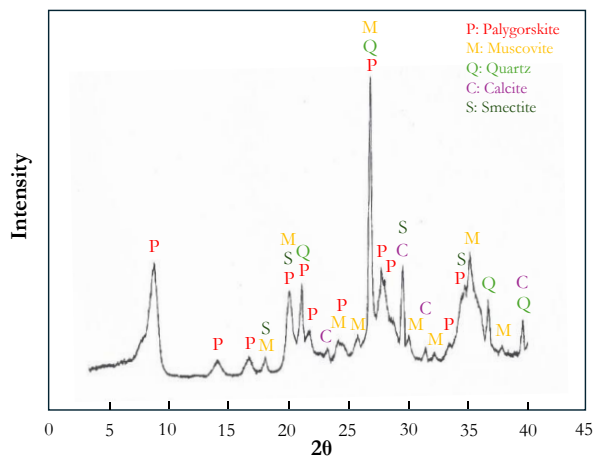


Fig 1. XRD pattern of palygorskite sample.

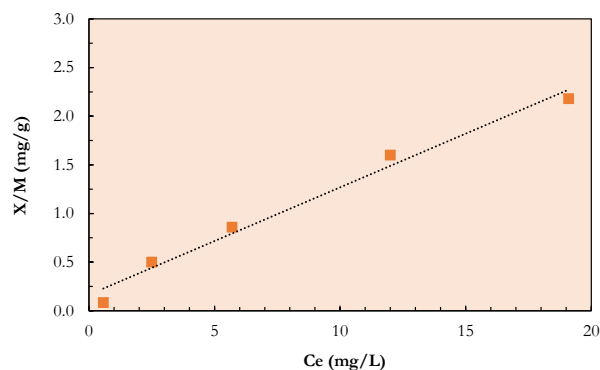


Fig 2. Adsorption isotherm of Sb(III) on palygorskite.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project PURVAL (Grant number: PID2022-141352OB-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) "A way of making Europe", European Union (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

- Bai, Y., Jefferson, W.A., Liang, J., Yang, T., Qu, J. (2017): Antimony oxidation and adsorption by in-situ formed biogenic Mn oxide and Fe–Mn oxides. *J. Environ. Sci.*, **54**, 126–134.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W. (2002): Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Sci. Rev.*, **59**, 265–285.
- Giles, C.H., McEwans, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960): Studies in adsorption: Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use on diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of soils. *J. Chem. Soc.*, **786**, 3973–3993.
- Ilgen, A.G., Trainor, T.P. (2012): Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 843–851.
- Sun, Q., Cui, P.-X., Liu, C., Peng, S.-M., Alves, M.E., Zhou, D.-M., Shi, Z.-Q., Wang, Y.-J. (2019): Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (Δ - MnO_2 and triclinic birnessite). *Environ. Pollut.*, **246**, 990–998.
- Van Raij, B., Peech, M. (1972): Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **36**, 539–695.
- Wang, A., Wang, W. (2019): *Nanomaterials from clay minerals-A new approach to green functional materials*. Elsevier. Cambridge, 693 p.
- Xi, J., He, M., Kong, L. (2016): Adsorption of antimony on kaolinite as a function of time, pH, HA and competitive anions. *Environ. Earth Sci.*, **75**, 1–7.
- , —, Lin, C. (2011): Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchem. J.*, **97**, 85–91.
- Xiang, S., Fu, Z., Lu, H., Sun, Y., Shen, Y., Wu, F. (2025): Antimony and arsenic interactions with iron oxides and aluminum oxides in surface environment: A review focused on processes and mechanisms. *Sci. Total Environ.*, **979**, 179423.

Potencial de la meteorización mejorada para la captura de CO₂

Marina Campos-Gómez (1*), Noé García-Martínez (1), Idael Francisco Blanco-Quintero (1), Liam Bullock (2), David Benavente (1)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

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

* corresponding author: marina.campos@ua.es

Palabras Clave: Meteorización mejorada, Secuestro de CO₂, Materiales básicos y ultrabásicos. **Key Words:** Enhanced rock weathering, CO₂ removal, Basic and ultrabasic materials

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes desafíos actuales consiste, por un lado, en reducir de forma drástica y rápida las emisiones de CO₂ y, por otro, desarrollar e implementar estrategias de secuestro permanente de carbono que sean seguras, eficientes y ambientalmente sostenibles. Entre estas estrategias se incluyen tanto el almacenamiento geológico profundo de CO₂ como su fijación en forma de minerales estables mediante procesos de meteorización química. En este marco, la meteorización mejorada de rocas (Enhanced Rock Weathering, ERW) destaca como una de las soluciones basadas en la naturaleza más prometedoras (Taylor et al., 2016). Esta técnica consiste en acelerar reacciones geoquímicas naturales mediante la disolución de minerales silicatados ricos en Ca-Mg (olivino, piroxeno, plagioclasa, etc.), que reaccionan con el CO₂ atmosférico o disuelto para formar bicarbonato y, posteriormente, en carbonatos (Rosenbauer et al., 2012; Bullock et al., 2021). Entre las estrategias clave para maximizar la cinética de las reacciones químicas y, por tanto, la captura de carbono destaca la molienda de los materiales con el objetivo de incrementar su superficie reactiva y acelerar las reacciones de fijación de CO₂, y así permitir la eliminación de CO₂ a escala humana (por ejemplo, décadas) con el objeto de contribuir a los objetivos climáticos del Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (Schuiling y Krijgsman, 2006). El objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de fijar CO₂ en una variedad de muestras de rocas y minerales silicatados ricos en Ca-Mg a partir de ensayos “batch” utilizando un burbujeo constante de CO₂.

METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para analizar la meteorización mejorada se utilizó la metodología descrita por Bullock et al. (2023). Los materiales usados en el experimento son minerales silicatados ricos en Ca (wollastonita, WO) y Mg (forsterita, OL), rocas volcánicas básicas (basalto olivínico, MV, basalto con olivino y piroxeno, VC y diabasa, OA), roca básica metamorfizada (anfíbolita, AMP) y roca piroclástica (tamaño lapilli y ceniza gruesa) con vidrio volcánico de composición basáltica (VT). Para el sistema de burbujeo se emplearon botes de PVC, de 500 ml y tapa hermética, una plataforma oscilante (a 100 revoluciones por minuto) para potenciar la reacción, y un filtro de vidrio para dispersar y homogeneizar el caudal de CO₂ inyectado. El CO₂ se introdujo desde una bala conectada a un sistema centralizado de gases, mediante el cual se reguló el burbujeo constante en el sistema (Fig. 1A). En cada bote hermético se añadieron 10 g de fracción sólida y 490 ml de agua Mili-Q. El burbujeo constante de CO₂ duró ~100 h, en las cuales se tomaron mediciones con una sonda HANNA HI98194 para evaluar los cambios en las condiciones fisicoquímicas (pH y conductividad eléctrica, CE) y muestras de la disolución acuosa (~3 ml), con el fin de monitorizar los cambios en la concentración de los cationes. Para analizar las variaciones de Mg, Ca, Si, Na, K como mayores y Mn, Ni, Li, Co, Sr como trazas, se utilizó un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), modelo Agilent 7700x perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación (SSTI) de la Universidad de Alicante. Los análisis de pH, CE y las muestras de agua se tomaron periódicamente durante el primer día, cada 3 h, ya que es cuando el sistema es más reactivo. Una vez estabilizado los valores de pH y CE (< 24h), la frecuencia de muestreo se disminuyó (cada 8 h) hasta el final del experimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de pH durante el experimento muestran tendencias similares entre las 7 muestras sólidas (Fig. 1B), desde 4,5-5,2 al inicio del experimento, hasta 5,0-5,8 a las ~ 17 h, y alcanzando al final del experimento valores en torno a 5,2-6,0. La variación en los datos de pH sugiere que las primeras etapas de burbujeo están asociadas a la disolución del CO₂ en el agua y la formación de ácido carbónico y las etapas finales (después de la estabilización) reflejan la neutralización parcial de la acidez y la producción eventual de iones de bicarbonato por la disolución de minerales ricos en Ca y Mg. Los datos de CE muestran una evolución progresiva en todas las muestras excepto en la WO. Al comienzo del experimento los valores de CE estaban entre 0-200 μS/cm, a las ~ 17 h el sistema se estabilizó en 120-380 μS/cm hasta las 72 h que alcanzó los 200-500 μS/cm. El sistema de WO se estabilizó a las 48 h en 800 μS/cm, aumentando hasta los 900 μS/cm a las 72 h (Fig. 1C). Esta variación en los patrones de CE indica que el sistema fue enriqueciéndose en cationes hacia la fase acuosa, lo cual provocó un aumento en la alcalinidad del agua. En el caso de la muestra de WO la estabilización del sistema ocurrió más tarde, posiblemente relacionado con su mayor contenido en Ca. Los datos de ICP-MS muestran un aumento significativo en la concentración de Si, Ca, Mg y Na, apuntando hacia una correlación positiva entre las medidas de pH, CE, alcalinidad (fijación potencial de CO₂ con la formación de bicarbonatos) y concentraciones de los elementos traza. En base a los resultados obtenidos, la muestra más reactiva durante la inyección de CO₂ es la WO, ya que por su composición química favorece el aumento significativo en los valores de pH y CE. Esto evidencia que durante el burbujeo el proceso dominante fue la disolución del mineral que liberó iones de Ca²⁺ y bicarbonatos hacia la fase acuosa, provocando así, la neutralización de la acidez en el sistema. Las muestras de roca volcánica (MV y VC), roca piroclástica (VT) y diabasa (OA) muestran tendencias similares entre sí, sin cambios muy bruscos en los valores de pH y CE, indicando una liberación progresiva de iones hacia la fase acuosa del sistema, favoreciendo la disolución lenta y controlada del mineral. Aunque las muestras de OL y AMP no presentan variaciones significativas de pH y CE, durante el experimento, se observa que la muestra que libera menor cantidad de Mg²⁺ es AMP, mientras que OL es la que menor cantidad de Ca²⁺ genera durante la reacción con el CO₂.

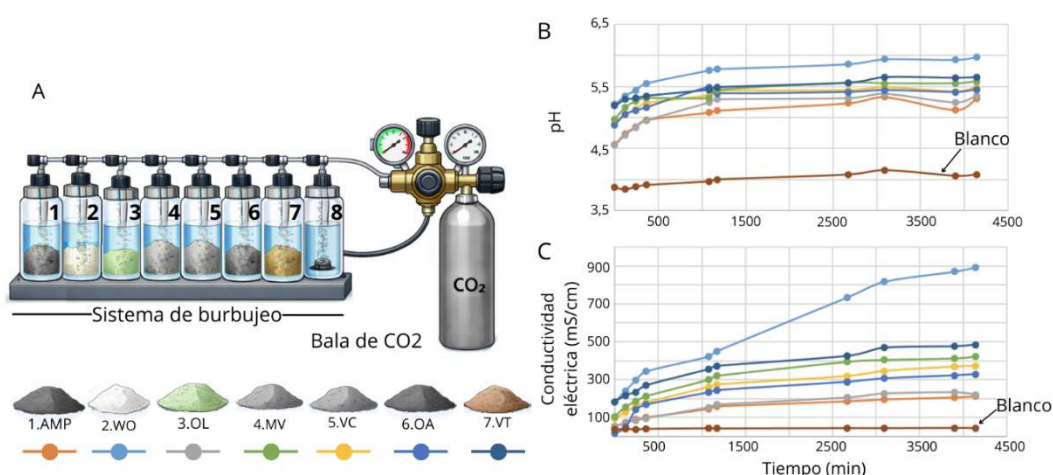


Fig 1. A) Esquema del sistema de burbujeo completo y leyenda. B) Gráfica pH vs. tiempo en min. C) Gráfica conductividad eléctrica en mS/cm vs. tiempo en min. WO=wollastonita; AMP=anfibolita; OL=olivino; VC= basalto; MV=basalto olivínico; VT= roca piroclástica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos: CIAICO/2023/179 de la Generalitat Valenciana y del PID2025-174433OB-I00 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y el proyecto intramural CSIC PIE202530E135.

REFERENCIAS

- Bullock, L.A., James, R.H., Matter, J., Renforth, P., Teagle, D.A.H. (2021): Global carbon dioxide removal potential of waste materials from metal and diamond mining. *Front. Clim.* **3**, 694175.
- , Fernandez-Turiel, J.L., Benavente, D. (2023): Experimental investigation of multiple industrial wastes for carbon dioxide removal strategies. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **129**, 103990.
- Rosenbauer, R.J., Thomas, B., Bischoff, J.L., Palandri, J. (2012): Carbon sequestration via reaction with basaltic rocks: geochemical modeling and experimental results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **89**, 116–133.
- Schuling, R.D., Krijgsman, P. (2006): Enhanced Weathering: An Effective and Cheap Tool to Sequester CO₂. *Clim. Change*, **74**, 349–354.

Primeras evidencias de contaminación cortical de fundidos basálticos en Campos de Calatrava (CVC)

Marina Campos-Gómez (1*), Idael Francisco Blanco-Quintero (1), José María González-Jiménez (2)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC), 18100, Armilla, Granada (España)

* corresponding author: marina.campos@ua.es

Palabras Clave: Asimilación magmática, Contaminación cortical, Campo Volcánico de Calatrava. **Key Words:** Magmatic assimilation, Cortical contamination, Calatrava Volcanic Field.

INTRODUCCIÓN

El vulcanismo intraplaca está asociado a bajos grados de fusión parcial del manto subcontinental litosférico (MSCL), que da lugar a fundidos basálticos pobres en Si y enriquecidos en Mg, Ca y Fe. Durante la migración hacia la superficie, estos magmas pueden llegar a interactuar con diferentes rocas de la litosfera, asimilándolas parcial o totalmente, experimentando cambios en su composición química (Wang y Liu, 2021). En ocasiones, fragmentos de las rocas parcialmente asimiladas son transportadas hasta la superficie por el magma basáltico, observándose la secuencia de reacciones de desequilibrio que tienen lugar entre ellas y el magma, reflejadas en texturas de reabsorción, corrosión o bordes de reacción. Este proceso de asimilación cortical ha sido analizado mediante estudios experimentales (i.e., Kaneko y Koyaguchi, 2004; Palummo et al., 2024) y, aunque se ha descrito su presencia en la naturaleza, no hay estudios de detalle de las condiciones para su formación (p. ej., presión, temperatura, tiempo de reacción y composiciones iniciales). En el centro de la Península Ibérica se encuentra el Campo Volcánico de Calatrava, un vulcanismo intraplaca caracterizado por magmas con una alta carga de arrastre, principalmente compuesta de xenolitos mantélicos y corticales. Numerosos estudios han descrito la presencia de texturas de reabsorción y bordes de reacción en los xenolitos mantélicos, siendo una clara evidencia de asimilación magmática del manto superior. Aunque se han descrito xenolitos corticales, no existen estudios de detalle hasta la fecha. El presente trabajo se centra en caracterizar las primeras evidencias de un ejemplo natural de asimilación magmática de fragmentos corticales parcialmente asimilados, que se encuentran incluidos como xenolitos corticales en el magma basáltico del volcán de Morrón de Villamayor.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

El campo volcánico monogenético de Calatrava se formó en dos eventos magmáticos (Ancochea y Huertas, 2021). El primero ocurrió hace 7,4 y 7,1 Ma, definido por magmas de carácter potásico y ultrapotásico, y el segundo pulso por fundidos con componentes alcalinas y ultra-alcalinas. El volcán Morrón de Villamayor, generado durante el primer pulso, se caracteriza por basaltos tipo leucititas olivínicas, producto de un fundido subsaturado en sílice y rico en álcalis (Ancochea y Huertas, 2021). El magma arrastró xenolitos mantélicos tipo lherzolitas y wherlitas con espinela (García-Serrano et al., 2021) y xenolitos corticales de cuarcita, ambos con claros signos de asimilación magmática (disolución parcial, texturas de corrosión y bordes de reacción). La caracterización mineralógica y petrográfica se realizó con microscopía polarizante de luz transmitida y microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-IT500HR, en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (SSTI). La composición química de los minerales se obtuvo con una microsonda electrónica JEOL JXA_FE_8230, en el Centros Científicos i Tecnològics de la Universidad de Barcelona (CCiTUB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La roca volcánica alberga xenolitos de cuarcita con textura protogranular, los cuales presentan bordes de reacción, que pueden ser divididos en dos dominios: i) el dominio próximo al fundido (0,5-0,8 mm) y ii) el dominio en contacto con el fragmento de cuarcita (1,5-2 cm) (Fig. 1A). Bajo microscopía óptica, la matriz de la roca volcánica está compuesta de macro- y fenocristales de olivino (3-5 mm), fenocristales de clinopiroxeno subeuhedrales (0,5-1 mm), microlitos de feldespatoides, clinopiroxenos, óxidos de hierro e ilmenita (Fig. 1B). El dominio exterior en

contacto con el magma está constituido por fenocristales de feldespatos con habito acicular formando texturas radiales, clinopiroxenos tabulares, carbonatos subredondeados, cuarzos aciculares y macrocristales de olivino incluidos en la zona de reacción, alterados a iddingsita (Fig. 1C). El dominio más interno, en contacto con la cuarcita, está compuesto de fenocristales de clinopiroxenos poligonales con sobrecrecimientos de color verdeazulado, cristales aciculares de cuarzo, feldespato con morfología radial, esmectita (anhedral) y carbonatos (subredondeados).

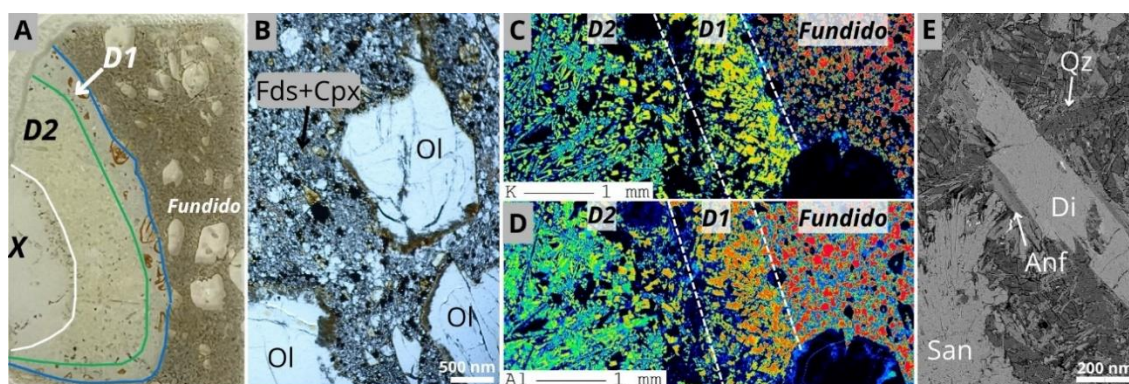


Fig 1. A) Imagen de la lámina delgada del borde de reacción entre la cuarcita y el fundido magmático. B) Imagen de microscopio petrográfico de luz transmitida en nicols paralelos de la roca volcánica. C y D) Mapas de rayos X de K y Al (respectivamente) en donde el color rojo marca la zona con mayor concentración y el azul la zona con menor concentración. E) Imagen BSE de un grano de Di con sobrecrecimiento. Abreviaturas: D1=dominio externo del borde de reacción, D2=dominio interno del borde de reacción, X=xenolito cortical, Cpx=clinopiroxeno, San=sanidina, Ol=olivino, Fds=leucita+nefelina, Di=diópsido, Anf=anfíboles alcalinos, Qz=cuarzo.

Los fenocristales de olivino muestran composición forsterítica ($Fo=72,08-80,49$; $Fa=19,51-27,92$), mientras que los fenocristales y microlitos de clinopiroxenos son diópsidos ($Wo=50,18-53,29$; $En=44,91-46,38$; $Fs=1,78-3,2$), y los feldespatoides son nefelinas y leucitas (Fig. 1C). Las zonas de reacción están compuestas de feldespatos tipo sanidina, clinopiroxenos tipo diópsido ($Wo=50,13-51,74$; $En=44,89-48,7$; $Fs=0,30-4,96$), con sobrecrecimiento de aegirina-augita ($Q=71,06-86,31$; $Ae=21,99-27,41$; $Jd=0,89-1,55$) y arfvedsonita ($Si=7,98$ apfu -átomos por fórmula unidad-, $Mg=4,33$ apfu y $Na=2,17$ apfu), y los granos de esmectita son Al-saponitas ($SiO_2=45,15-51,6$ wt.%; $MgO=15,52-19,39$ wt.%; $Al_2O_3=9,38-12,74$ wt.%; $TiO_2=0,42-1,34$ wt.%) (Fig. 1D). Los datos geoquímicos y petrográficos sugieren que el sistema inicialmente era subsaturado en sílice y que la asimilación parcial de la cuarcita por el fundido basáltico favoreció la evolución local hacia un estadio sobresaturado en Si. Una vez tuvo lugar la contaminación del magma, el equilibrio químico se alcanzó mediante la cristalización fraccionada de minerales ricos en Si y álcalis, formando el dominio 2 del borde de reacción. Durante el proceso de asimilación, la zona más externa del borde de reacción (dominio 1) estuvo controlada por la alteración de los macrocristales de olivino con el fundido residual del dominio 2. Mientras que el dominio 2 registra el enriquecimiento del fundido residual en Si, H_2O favoreciendo la cristalización de los bordes de aegirina-augita y arfvedsonita en los diópsidos (Fig. 1E). Se concluye que: i) la asimilación de la corteza continental por un fundido basáltico con composición potásica está controlado por la evolución desde un sistema alcalino subsaturado en Si hacia fases ricas en sílice y álcalis; ii) el reequilibrio de la composición química está posiblemente ligado a la liberación progresiva de Si y H_2O+CO_2 desde la cuarcita hacia el fundido, favoreciendo la cristalización de asociaciones minerales más variadas (cuarzo, carbonatos, aegirina-augita y arfvedsonita).

REFERENCIAS

- Ancochea, E., Huertas, M.J. (2021): Radiometric ages and time–space distribution of volcanism in the Campo de Calatrava Volcanic Field, Iberian Peninsula. *J. Iber. Geol.*, **47**(1–2), 209–223.
- García Serrano, J., Villaseca, C., Pérez-Soba, C. (2021): Depleted lherzolite xenoliths from the leucititic Morron de Villamayor volcano (Calatrava volcanic field, Spain). *Lithos*, **380–381**, 105830.
- Kaneko, K., Koyaguchi, T. (2004): Experimental study on the effects of crustal temperature and composition on assimilation with fractional crystallization at the floor of magma chambers. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **129**, 155–172.
- Palummo, F., Perinelli, C., Bonechi, B., Fabbriozio, A., Misiti, V., Scarlato, P., Gaeta, M. (2024): Experimental remelting of a continental crust: Probing the deep storage zone of Campi Flegrei and Vesuvius magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **179**(5), Article 41.
- Wang, Z.-Z., Liu, S.-A. (2021): Evolution of Intraplate Alkaline to Tholeiitic Basalts via Interaction Between Carbonated Melt and Lithospheric Mantle. *J. Petrol.*, **62**(4), egab025.

Captura mineral de CO₂ mediante carbonatación hidrotermal de dunita

Alma Casado Ortiz (1*), Javier F. Reynes (2), María de Uribe-Zorita (1), Pedro Álvarez Lloret (1)

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

(2) Dpto. de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Av. Julián Clavería, 8, 33006, Oviedo (España)

* autor de correspondencia: almacasadoortiz04@gmail.com

Palabras Clave: Carbonatación mineral, Almacenamiento de Carbono (CCS), Dunita, Magnesita. **Keywords:** Mineral carbonation, Carbon Capture and Storage (CCS), Dunite, Magnesite.

INTRODUCCIÓN

La carbonatación mineral destaca como una de las vías más prometedoras dentro de las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS) para el secuestro permanente y seguro de CO₂ (Miller et al., 2019; Yadav y Mehra, 2021). En el presente estudio se evalúa la eficiencia de la carbonatación hidrotermal *ex situ* utilizando como materia prima dunita serpentinizada procedente de Cabo Ortegal (Galicia, España). Este trabajo examina la viabilidad técnica de emplear este recurso geológico como un método de reducción de las emisiones de carbono, mediante un enfoque experimental en el que se analiza la reactividad del material bajo distintas condiciones operativas para determinar su potencial de mineralización. La investigación se centra en evaluar la cinética de la reacción en función del tiempo de residencia de las muestras en reactores a presión y temperatura controlados, utilizando muestras activadas previamente mediante un pretratamiento térmico. Mediante una caracterización fisicoquímica detallada de los productos resultantes, se pretende: comparar la eficiencia del proceso entre los distintos tiempos de reacción, estimar la cantidad de CO₂ secuestrado e identificar los factores que limitan la formación de carbonatos en el sistema.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de dunita utilizadas en este estudio proceden del yacimiento de Cabo Ortegal, ubicado en el municipio de Cariño (Galicia, España). El material fue previamente tamizado para obtener una fracción inferior a 200 µm, la cual fue sometida a un pretratamiento térmico a 650 °C durante tres horas en un horno de mufla para favorecer su deshidroxilación y aumentar su reactividad. La experimentación mediante reacción hidrotermal se realizó en un reactor de acero inoxidable (Berghof BR-100) utilizando una suspensión de 3 g de muestra en 60 ml de agua Milli-Q (relación 50 g/l). Tras purgar el sistema, se aplicó una presión inicial de 10 bares de CO₂ y se mantuvo una temperatura de 150 °C bajo agitación constante a 200 rpm para garantizar la homogeneidad de la mezcla. El diseño experimental consistió en la variación del tiempo de reacción desde 1 hasta 90 días para estudiar la evolución de la cinética del proceso. Finalizado el experimento, los productos sólidos se filtraron a 0,2 µm y se secaron a 40 °C. La caracterización de las propiedades texturales y composicionales de las muestras tratadas se llevó a cabo mediante técnicas analíticas complementarias: FRX (composición elemental), DRX (identificación de fases minerales), ATR-FTIR (química molecular), SEM-EDX (morfología y análisis semicuantitativo), TGA-DSC (análisis térmico y cuantificación de carbonatos) e ICP-MS (concentración de cationes en la disolución de reacción).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos confirman la transformación de los silicatos magnésicos de la dunita en fases carbonatadas estables. El análisis de las muestras permitió identificar la magnesita (MgCO₃) como el producto carbonatado principal de la reacción. Los resultados obtenidos mediante termogravimetría determinaron una correlación directa entre la duración del experimento y el rendimiento del proceso: a medida que aumenta el tiempo de reacción, la presencia de magnesita en la muestra es mayor, alcanzándose valores de carbonatación en torno al 10%. Estos datos confirman la capacidad de fijación del CO₂ en el material bajo las condiciones hidrotermales empleadas.

Las imágenes de SEM (Fig. 1) ilustran esta evolución de la reacción de carbonatación asociada a las fases minerales presentes en el material de partida. En las muestras correspondientes a tiempos más bajos de reacción se observan ausencia o escasa presencia de cristales de magnesita fácilmente identificables morfológicamente. Por el contrario, las muestras sometidas a mayores tiempos de reacción (30 y 90 días) presentan una clara mineralización de magnesita, cubriendo los granos de la dunita con agregados de cristales bien desarrollados con su hábito romboédrico característico. Esta formación de fases carbonatadas se complementa con los datos del análisis semicuantitativo obtenido mediante SEM-EDX, donde se detecta un incremento notable en la señal de carbono (C) y una presencia dominante de magnesio (Mg) en los nuevos cristales formados. La presencia de magnesita se evidencia en los espectros realizados sobre los cristales, la relación magnesio/carbono es coherente con su composición estequiométrica. Por otra parte, los resultados de ATR-FTIR muestran los grupos funcionales asociados a los modos de vibración característicos del CO_3^{2-} asociados a la formación de carbonatos.

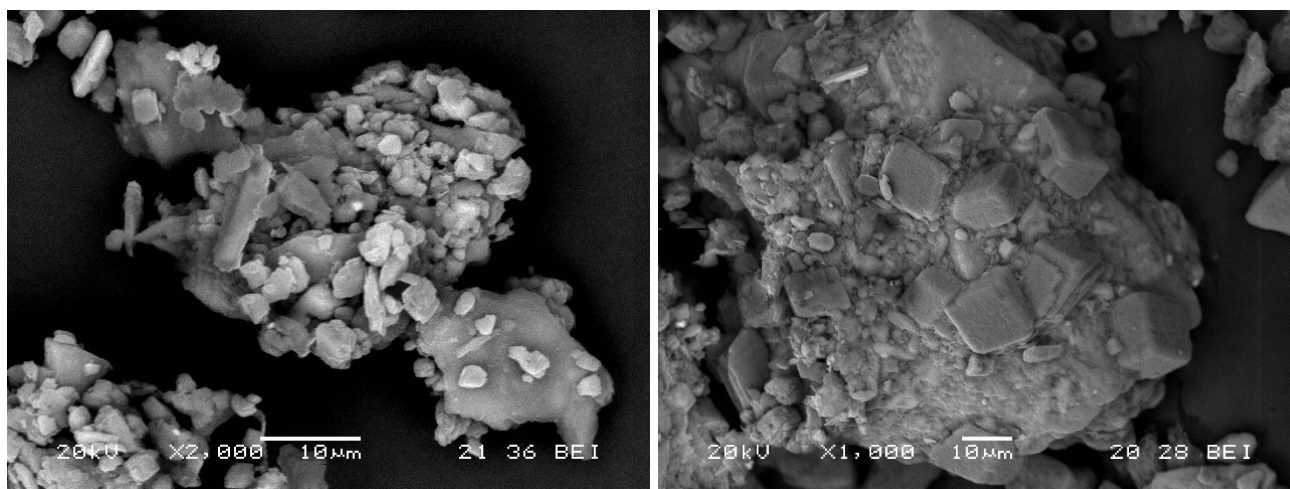


Fig 1. Imágenes realizadas mediante microscopía electrónica de las muestras sometidas a reacción con 150 °C durante 14 días (izquierda) y 90 días (derecha).

En conclusión, la experimentación demuestra que la dunita de Cabo Ortegal posee un potencial real para el secuestro de CO_2 . Aunque el rendimiento obtenido bajo las condiciones empleadas es moderado, se ha confirmado la formación de carbonatos estables que aumentan progresivamente con el tiempo. Estos resultados ofrecen una base sólida para entender los mecanismos de reacción en silicatos de magnesio naturales y sugieren que futuras investigaciones podrían optimizar el proceso para mejorar la eficiencia de la reacción, además de identificar posibles procesos de carbonatación o alteración mineral asociados a estos ambientes geológicos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto PID2024-161146OB-C22.

REFERENCIAS

- Miller, Q.R.S., Schaefer, H.T., Kaszuba, J., Gadikota, G., McGrail, B.P., Rosso, K.M. (2019): Quantitative Review of Olivine Carbonation Kinetics: Reactivity Trends, Mechanistic Insights, and Research Frontiers. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **6**(8). DOI: 10.1021/acs.estlett.9b00301.
- Yadav, S., Mehra, A. (2021): A review on ex situ mineral carbonation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**(10), 12202-12231. DOI: 10.1007/s11356-020-12049-4.

Análisis textural de cromititas del Complejo Ígneo de Koitelainen, Finlandia

Mario Alessandro Ciccone (1*), Rubén Piña (1), José María González-Jiménez (2), Lorena Ortega (1), Lola Yesares (2), Tuomo Karinen (3), Irmeli Huovinen (3), Fernando Gervilla (4)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC), 18100, Armilla, Granada

(3) Geological Survey of Finland, 02151 Espoo, Finland

(4) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (28040), Granada

* corresponding author: mciccone@ucm.es

Palabras clave: Cromititas, Koitelainen, Maduración textural, CSD, SDP. **Key Words:** Chromitites, Koitelainen, Textural Coarsening, CSD, SDP.

INTRODUCCIÓN

Las texturas de las rocas ígneas proporcionan información relevante sobre los procesos físicos involucrados en su formación. Entre las herramientas más usadas en la caracterización textural de las rocas destaca el estudio de distribución de tamaños de grano (Crystal Size Distribution, CSD, Higgins, 2006). La principal fortaleza de este análisis textural es que permite cuantificar la distribución de los tamaños de grano en una roca y obtener una serie de parámetros texturales de interés como la porosidad o longitud característica. Los estudios de CSD se han aplicado en cromititas que forman capas monominerales (cromititas) de intrusiones ígneas estratificadas para entender el desarrollo textural de estos óxidos e inferir los mecanismos que condujeron a la formación de estas controvertidas (desde un punto de vista genético) rocas.

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo un estudio textural de CSD en cromititas del complejo ígneo estratificado de Koitelainen, situado en la mitad norte de Finlandia. Koitelainen alberga dos niveles principales de cromititas (Inferior y Superior), formados cada uno por varias capas individuales de cromititas con textura semi-masiva (40-55 vol. %), de espesor variable. Este estudio se centra en las capas de cromititas pertenecientes al nivel inferior y representa el primer estudio académico realizado hasta la fecha sobre las cromititas de Koitelainen. En concreto, se estudiaron tres capas (LC1 137,3-137,7 m; LC2 134,7-135,0 m y LC3 116,1-116,4 m) del sondeo R360 (área de Porkkausaapa) y una capa (142,2-142,7 m) del sondeo R352 (área de Rookiaapa). El estudio de CSD fue llevado a cabo con el software CSDCorrections v.1.62.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El Complejo Ígneo de Koitelainen es una intrusión estratificada máfico-ultramáfica del Paleoproterozoico (2440–2490 Ma), bien preservada (Mutanen, 1997), ubicada en el Escudo Báltico que se extiende por el norte de Finlandia y las regiones de Karelia y Kola en Rusia. Presenta una estructura anticlinal de forma redondeada, con un tamaño de 26 × 29 km y un espesor estratigráfico máximo de 3,2 km. El complejo se ha dividido en tres unidades estratigráficas (Mutanen, 1997): Zona Inferior (ZI), Principal (ZP) y Superior (ZS). La ZI alberga las unidades de cromititas objeto de este estudio. Tiene un espesor variable de 500 a 1000 m y representa la sección basal ultramáfica de la intrusión. Está dominada por acumulados de cromita y olivino, principalmente peridotitas y dunitas. En su parte superior predominan las ortopiroxenitas donde aparecen entre 4 y 6 capas individuales de cromititas (0,2-3 m de espesor) en un intervalo entre 40 y 60 m.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las capas de cromitita en las áreas de Porkkausaapa y Rookiaapa son muy similares tanto en texturas como en mineralogía. Están constituidas por granos de cromita (40–50 % en volumen) separados por silicatos intersticiales. Existen dos poblaciones de cristales de cromita con morfologías y tamaños de grano distintos: una población más abundante de granos de cromita de hasta 0,12 mm de tamaño, que presentan morfologías típicamente

subredondeadas, y una población menos abundante con tamaños de grano mayores (hasta 0,6 mm), en la que la cromita muestra morfologías idiomorfas con caras bien desarrolladas. En general, la cromita aparece como granos individuales rodeados por silicatos, aunque también existen agregados cristalinos de cromita en los que los granos están unidos formando cadenas de varios cristales. En ningún caso se han encontrado granos de cromita formando una textura masiva con contactos de triple unión y sin silicatos intersticiales.

Todas las muestras de cromitas tienen una distribución de tamaños de grano muy similar, lo que queda bien reflejado en la similitud entre las curvas de CSD (Fig. 1a). El rango de tamaños de grano oscila entre 0,05 y 0,6 mm y las pendientes tienden a suavizarse a medida que aumenta el tamaño de grano. La principal característica de las curvas CSD es la morfología de tipo “joroba” que aparece a tamaños de grano en torno a 0,08-0,1 mm. Esta particularidad, similar a la observada en otros cuerpos de cromitas estratiformes, indica que existe un menor número de cristales de cromita de pequeño tamaño en comparación con cristales de mayor tamaño. El desarrollo de una fuerte disminución en los tamaños de cristal más pequeños suele atribuirse a la maduración textural y está específicamente asociado con la disolución preferencial de los cristales más pequeños (Higgins, 2006). Si bien es cierto que la cromita es particularmente susceptible al reequilibrio textural durante el enfriamiento para reducir su energía libre de superficie y que la maduración textural puede oscurecer e incluso borrar por completo las texturas originales, las curvas CSD permiten descartar la existencia de mecanismos de formación como la acumulación gravitacional de cromita (daría perfiles de CSD convexos hacia arriba) o la mezcla de dos poblaciones o más de cromitas (que darían perfiles de CSD con cambios de pendientes significativos a diferentes tamaños de grano). Por otra parte, las distribuciones de tamaño de cristal en línea recta se desarrollan a partir de la nucleación y crecimiento asociados con la cristalización in situ (Marsh, 1988).

El diagrama de patrones de distribución espacial (Fig. 1b) sugiere que las capas de cromita no experimentaron ninguna granoselección y los procesos de compactación mecánica y sobrecrecimiento tuvieron un papel relevante en la maduración textural de las cromitas.

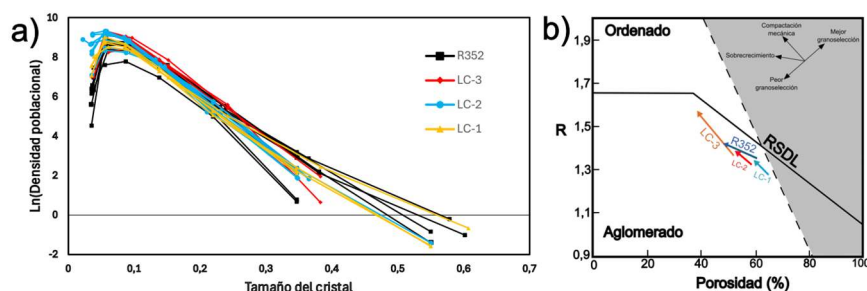


Fig 1. Curvas CSD (a) y diagrama porosidad – distribución espacial (R) (b) de las capas de cromitas de Koitelainen (LC 1-3 pertenecen al sondeo R360). En el diagrama porosidad – valor R se muestran la línea RSDL (distribución al azar de esferas de igual tamaño a diferentes abundancias modales) y los vectores de los procesos que cambian la porosidad y valor R de las muestras (Jerram et al. 1996).

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto NANOMET PID2022-138768OB-I00 financiado por el MCIN/AEI/https://doi.org/10.13039/50110001133.

REFERENCIAS

- Higgins, M.D. (2006): Quantitative textural measurements in igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, Cambridge, 277 p.
- Jerram, D.A., Cheadle, M.J., Hunter, R.H., Elliot, M.T. (1996): The spatial distribution of grains and crystals in rocks. *Contrib. Min. Petr.*, **125**, 60-74.
- Marsh, B.D. (1988): Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I. Theory. *Contrib. Min. Petr.*, **99**, 277-291.
- Mutanen, T. (1997): Geology and ore petrology of the Akanvaara and Koitelainen mafic layered intrusions and the Keivitsa-Satovaara layered complex, northern Finland. *Bull. Geol. Surv. Finl.*, **395**, 59-119.

Hydrothermal synthesis of zeolitized aggregates from construction and demolition waste

Noelia Cotón (1), Amira Cherif (1), Jacinto Alonso-Azcárate (2), José Manuel Moreno-Maroto (1*)

(1) Department of Geology and Geochemistry, Autonomous University of Madrid, 28049 Madrid (Spain)

(2) Department of Physical Chemistry, Faculty of Environmental Sciences and Biochemistry, University of Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III, s/n, 45071 Toledo (Spain)

* corresponding author: josemanuel.moreno@uam.es

Palabras Clave: Residuos de construcción y demolición, Tratamiento hidrotermal alcalino, Zeolitas, Caolín. **Key Words:** Construction and demolition waste, Alkaline hydrothermal treatment, Zeolites, Kaolin.

INTRODUCTION

This work focuses on the fabrication of aggregates using construction and demolition waste (CDW), a priority waste type within current European circular economy policies. The European Union (EU) generates approximately 800–900 million tonnes of CDW per year, accounting for more than 35% of the total waste generated at EU level, with a comparable share reported for Spain (Cristóbal García et al., 2024). Given the huge volumes involved, there is an urgent need to develop valorisation routes that enable the incorporation of CDW into high-value applications beyond conventional low-grade uses such as backfilling. In this context, the present study evaluates the feasibility of producing zeolitized aggregates from mixtures of kaolin and CDW via the hydrothermal treatment.

MATERIALS AND METHODS

Five CDWs supplied by two different treatment plants located in the Community of Madrid (El Molar and Navalcarnero, Spain) were evaluated as precursors for developing high performance aggregates. The CDWs consisted of rest of concrete, aggregates, ceramics and asphalt. Spherical granules ($\varnothing \sim 10$ mm) were manually shaped from mixtures of kaolin and CDW at proportions of 0, 25, 50, 75 and 100 wt.%. The granules were fired at 600 and 800 °C for 2 h and subsequently subjected to alkaline hydrothermal treatment (HT) at 120 °C for 24 h using a 4 M NaOH solution at a liquid-to-solid ratio of 6 ml/g, following the protocol described by Moreno-Maroto and Alonso-Azcárate (2024). The resulting materials were finally characterized, with special attention to their mineralogical composition through quantitative X-ray diffraction with Rietveld refinement and compressive strength as the average value resulting from testing 10 specimens using a Nannetti® CC96/2006 press (Table 1).

RESULTS AND DISCUSSION

Results show that firing at 600 °C did not lead to successful integrity of the aggregates after hydrothermal treatment for several formulations, particularly for those formulations containing the highest contents of mixed aggregates (i.e., samples Z20, Z32 and Z40, whose compositions can be seen in Table 1), which disintegrated under alkaline conditions. However, increasing the firing temperature to 800 °C enabled the formation of mechanically stable aggregates for all CDW formulations. All successful hydrothermal treatments promoted zeolite formation, with values reaching up to 30% for mixtures containing intermediate quantities of CDW. In parallel, compressive strengths values comparable to or exceeding those of kaolin aggregates were achieved, demonstrating that high CDW contents can be incorporated without compromising mechanical performance.

CONCLUSIONS

The results demonstrate that several CDW types can be successfully valorised into zeolitized aggregates through alkaline hydrothermal treatment. Firing at 800 °C proved essential to ensure aggregate integrity and effective zeolite formation, particularly for mixed CDWs. Zeolite contents up to ~33% were achieved at intermediate CDW proportions (25–50%), while compressive strengths comparable to or higher than those of kaolin-based aggregates

were obtained, in some cases using 100% CDW, with values reaching up to 9 MPa. These results highlight the feasibility of incorporating high CDW contents while maintaining both functional and mechanical performance.

Table 1. Zeolite content and compressive strength (*S*) for the material fired at 600 °C and 800 °C. In bold, the highest values for each CDW.

Sample	CDW %	Firing at 600 °C		Firing at 800 °C	
		Total zeolites (%)	S (MPa)	Total zeolites (%)	S (MPa)
A6 recycled sand / pre-screened aggregate / mixed recycled concrete	100	5.3	5.85	0.7	5.14
	75	8.5	4.08	13.1	2.51
	50	17.9	2.39	25.7	3.87
	25	23.2	3.44	21.6	6.48
P40 mixed ceramic pre-screened aggregate / dirty line (not aggregate) / suitable for general fill (low-grade soil use)	100	3.7	2.10	2.5	8.58
	75	25.0	3.29	11.6	3.03
	50	14.7	1.78	25.1	4.07
	25	9.2	5.09	24.6	4.39
Z20 mixed aggregate / concrete	100	-	-	3.0	6.17
	75	-	-	9.1	2.26
	50	20.0	1.84	28.1	1.42
	25	19.8	2.55	32.7	4.35
Z32 mixed aggregate / concrete, asphalt	100	-	-	3.4	7.01
	75	-	-	10.5	1.71
	50	-	-	28.4	1.33
	25	28.3	2.76	26.8	5.18
Z40 mixed aggregate / ceramics	100	-	-	5.6	5.31
	75	-	-	10.6	1.7
	50	-	-	29.6	1.34
	25	33.2	2.47	28.0	3.79
Kaolin	0	25.3	4.70	22.6	4.91

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out within the framework of the HydroMat Project (ref. SI4/PJI/2024-00154), funded by the Community of Madrid (CAM), and the ZEUS Project (ref. PID2023-146912OA-I00), funded by MICIU/AEI/10.13039/501100011033 and FEDER. Special thanks to the company Caobar (Taracena, Spain) for providing the kaolin and to the CDW treatment plants of El Molar and Navalcarnero managed by Tragsa for the CAM.

REFERENCES

- Cristóbal García, J., Caro, D., Foster, G., Pristera, G., Gallo, F., Tonini, D. (2024): Techno-economic and environmental assessment of construction and demolition waste management in the European Union. Publications Office of the European Union, Luxembourg. DOI: 10.2760/721895, JRC135470 [Accessed: 23 April 2026].
- Moreno-Maroto, J.M., Alonso-Azcárate, J. (2024): Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials. *Constr. Build. Mater.*, **427**, 136269. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136269.

Síntesis abiótica a temperatura ambiente de amoniojarosita, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

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

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

(2) Instituto de Geociencias IGEO (UCM – CSIC), E-28040, Madrid, España

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

Palabras Clave: Cristalización, Amoniojarosita, Tschermigita. **Key Words:** Crystallisation, Ammoniojarosite, Tschermigite.

INTRODUCCIÓN

La amoniojarosita $[(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ es un sulfato de amonio y hierro que se encuentra raramente en la naturaleza (Basciano y Peterson, 2007). Su formación y, en general, la de todos los minerales que contienen amonio, es infrecuente porque las soluciones concentradas de amonio son bastante escasas en entornos naturales. La amoniojarosita cristaliza casi exclusivamente en ambientes geológicos de elevada temperatura como, por ejemplo, solfataras y escombreras de carbón que entran en combustión espontánea. Además, es un compuesto de difícil obtención en el laboratorio. De hecho, su cristalización únicamente se ha conseguido a temperaturas por encima de 90 °C o mediante el empleo de microorganismos que actúan como catalizadores. En este artículo se describe un procedimiento para la síntesis abiótica y a temperatura ambiente inspirado en procesos naturales observados en la mina Pastora (Aliseda, Cáceres), un singular entorno biogeoquímico donde la amoniojarosita aparece asociada a otro sulfato de amonio también raro, la tschermigita $[(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (Crespo et al., 2023).

MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar, se recogieron para su estudio muestras naturales de asociaciones de amoniojarosita y tschermigita formadas en determinadas galerías abandonadas de la mina Pastora. Posteriormente, se realizaron experimentos de disolución-precipitación para obtener amoniojarosita a partir de tschermigita sintética de grado reactivo (Alfa Aesar). Para estos experimentos, se prepararon primero soluciones de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ con dos concentraciones iniciales diferentes (0,05 M y 0,1 M). Seguidamente, los valores de pH de estas soluciones se ajustaron a valores de entre 2 y 3 añadiendo hidróxido amónico (NH_4OH) (1 M). Pequeños volúmenes de estas soluciones $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ se añadieron a cantidades fijas de cristales de tschermigita, dejando reaccionar las mezclas a temperatura ambiente durante 42 días en recipientes herméticamente cerrados. Tras este periodo de reacción, se abrieron los recipientes y se dejó que las soluciones se evaporaran. Tanto las muestras naturales recogidas en la mina Pastora, como los compuestos obtenidos por disolución-precipitación en el laboratorio, fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y fueron analizados químicamente por espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los trabajos desarrollados durante los últimos años ya habían puesto de manifiesto la importancia de la mina Pastora, Aliseda (Cáceres) para la investigación de la mineralogénesis de sulfatos (Crespo et al., 2023). En esta mina de hierro abandonada que, además, alberga una importante colonia de murciélagos, los sulfatos de amonio tschermigita $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y amoniojarosita $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ son relativamente abundantes. Allí, estos dos amoniosulfatos se generan a temperatura ambiente y gracias a la elevada concentración de amoniaco disuelto en el agua de la mina, el cual procede de la descomposición del guano de los murciélagos. Se trata, por tanto, de condiciones que difieren de las más habituales para la formación de este tipo de sulfatos (Crespo et al., 2023; Crespo y Pina, 2026). En las imágenes SEM de muestras procedentes de esta mina se observa, además, como los cristales idiomorfos de amoniojarosita crecen a expensas de grandes cristales laminares de tschermigita, lo que indica claramente un proceso de reemplazamiento mineral por disolución-cristalización (Fig. 1a) (Crespo y Pina, 2026).

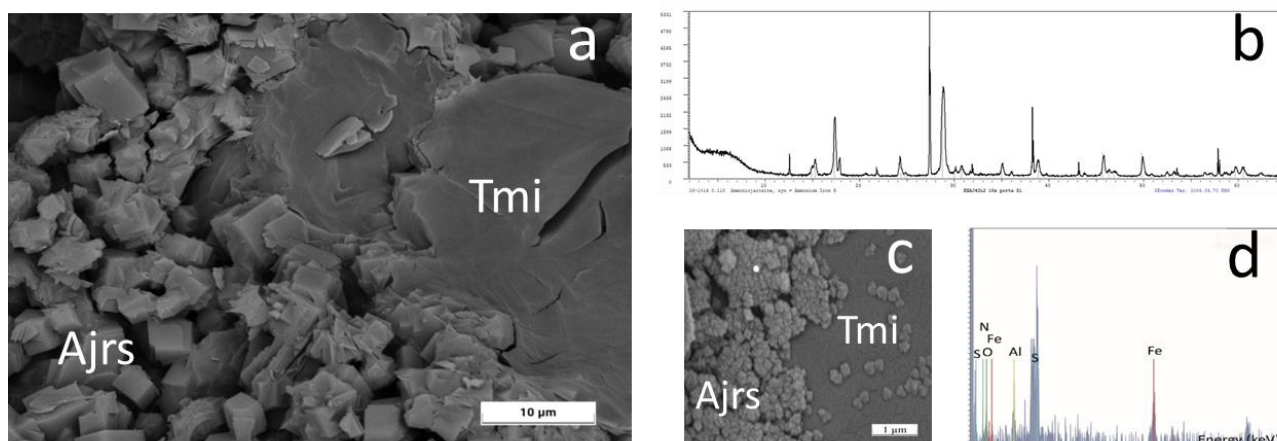


Fig 1. (a) Imagen SEM (electrones retrodispersados) de cristales idiomorfos de amoniojarosita (Ajrs) creciendo a partir de grandes cristales laminares de tschermigita (Tmi). (b) Difractograma de polvo de una muestra de amoniojarosita obtenida después de hacer reaccionar cristales de tschermigita con una disolución de sulfato férrico con un pH inicial de 3, ajustado mediante la adición de $\text{NH}_4(\text{OH})$. Los picos de difracción han sido automáticamente identificados como pertenecientes a amoniojarosita (ficha PDF-26-1014) mediante el programa X Powder (Martín-Ramos, 2004). (c) Imagen SEM (electrones retrodispersados) de un agregado de cristales equidimensionales (gris claro) sobre un cristal grande de tschermigita en proceso de disolución (gris oscuro). (d) Análisis químico EDX de la muestra (punto blanco en la Fig. 1c).

Las principales condiciones bajo las que tiene lugar este reemplazamiento pudieron ser reproducidas en los experimentos de disolución-cristalización llevados a cabo en el laboratorio. Por un lado, en los difractogramas de rayos X, se identificaron, además de la tschermigita inicial, picos de difracción de amoniojarosita (Fig. 1b). Por otro lado, las imágenes SEM y los análisis EDX revelaron la formación de agregados de cristales nanométricos de amoniojarosita a expensas de los cristales iniciales de tschermigita (la pequeña cantidad de aluminio detectado en los análisis EDX corresponde a la tschermigita precursora) (Fig. 1c, d). La comparación de las imágenes mostradas en las Fig. 1a y 1c pone claramente de manifiesto cómo el fenómeno de reemplazamiento de tschermigita por amoniojarosita fue replicado en nuestros experimentos.

CONCLUSIONES

Los procesos naturales de cristalización estudiados en la mina Pastora han servido como inspiración para diseñar un método de síntesis mineral novedoso y eficaz. Mediante este método, hemos obtenido amoniojarosita $[(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ a partir de tschermigita $[(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ a temperatura ambiente y en condiciones abióticas. La identificación del proceso de formación de amoniojarosita por un mecanismo de disolución-cristalización, así como su reproducción en condiciones de laboratorio controladas, podría permitir cristalizar este mineral a escala industrial mediante un método alternativo a los propuestos hasta hora. Asimismo, el conocimiento adquirido durante la realización de estos experimentos de síntesis inspirados en sistemas naturales es de gran utilidad para la interpretación de condiciones de formación mineral singulares, como las que se dan en Marte y otros planetas y satélites de nuestro sistema solar.

El método de síntesis de amoniojarosita descrito aquí se encuentra bajo evaluación en la Oficina de Patentes y Marcas de España con el número de solicitud 202630351.

REFERENCIAS

- Basciano, L.C., Peterson, R.C. (2007): The crystal structure of ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite_hydronium jarosite solid-solution series. *Mineral Mag.*, **71**, 427–441.
- Crespo, Á., Pimentel, C., Pina, C.M. (2023): Mineral evolution and mineral niches of ammonium sulphates: the case of Pastora mine (Aliseda, Spain). *Am Mineral*, **108**, 1376-1383.
- , Pina, C.M. (2026): Bat-mediated ammonium sulphates as proxies for biomineralogenetic processes (en revisión).
- Martín-Ramos, J.D. (2004): Using X Powder: A Software Package for Powder X-Ray Diffraction Analysis. D.L.GR-1001/04 (ISBN 84-609-1497-6 Spain).

Caracterización de inclusiones minerales en una esmeralda brasileña

Leyre del Molino (1*), Sara Marcos (1), Daniel Robles (1), Emma Olmedo (1), Diego Postigo (1), María Rivera (1), Alicia Agea (1), André Pinto (2), Carlos Pimentel (2), Nuria Sánchez-Pastor (2)

(1) Agrupación estudiantil madrileña de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM-MAD)

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

* corresponding author: leydelmo@ucm.es

Palabras Clave: Esmeralda, Inclusiones minerales, Carbonatos, Rutilo, Espectroscopía Raman. **Key Words:** Emerald, Mineral inclusions, Carbonates, Rutile, Raman spectroscopy

INTRODUCCIÓN

Las inclusiones minerales en esmeraldas constituyen una herramienta de gran valor para reconstruir las condiciones fisicoquímicas de cristalización y la evolución de los fluidos implicados en su formación. Además, permiten identificar su origen geográfico y geológico. Las esmeraldas brasileñas presentan una amplia variedad de inclusiones sólidas y fluidas, cuya caracterización aporta información relevante sobre su origen (Cassedanne y Sauer, 1984; Giuliani et al., 1990; Groat et al., 2008). En este trabajo se estudia una esmeralda de la colección gemológica del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, que presenta una asociación de inclusiones minerales, entre las que destacan carbonatos, rutilo, apatito y pirita.

MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra estudiada es una esmeralda de talla rectangular (0,5 ct), conservada en la colección gemológica del Área de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas. La observación mediante microscopía óptica permitió identificar la morfología y distribución de las inclusiones. La espectroscopía Raman se utilizó para la identificación mineralógica de las fases carbonatadas y del rutilo. Asimismo, se llevó a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX), con el fin de caracterizar la composición química y las relaciones texturales de las inclusiones expuestas.

RESULTADOS

La esmeralda presenta abundantes cristales aciculares de rutilo distribuidos por el interior de la gema (Fig. 1). Además, se identificaron varias inclusiones romboédricas de carbonatos, algunas de ellas de hasta 1,4 mm de longitud en su diagonal mayor.

Los espectros Raman confirmaron la presencia de calcita y carbonatos con una composición equivalente a la dolomita en distintos cristales romboédricos, lo que evidencia la coexistencia de fases carbonatadas con distinta composición. Los análisis ESEM-EDX permitieron identificar, además, inclusiones de apatito incluidas en los carbonatos.

Una característica textural destacable es la presencia de microcristales de pirita incluidos en el interior de cristales de rutilo, lo que sugiere un episodio temprano de precipitación de sulfuros contemporáneo o previo al crecimiento del rutilo. Las relaciones texturales observadas indican una secuencia compleja de atrapamiento mineral durante el crecimiento de la esmeralda.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La coexistencia de calcita y carbonatos de Ca y Mg sugiere variaciones en la composición del fluido mineralizante durante la cristalización de la esmeralda, especialmente cambios en la relación Mg/Ca, en línea con lo descrito para otros yacimientos de esmeralda (Giuliani et al., 1990; Groat et al., 2008). La asociación entre rutilo y piritita apunta, además, a fluctuaciones en las condiciones redox del sistema hidrotermal, ilustrando una evolución desde condiciones reductoras y ácidas, propicias a la formación de sulfuros primarios, hacia un medio alcalino y con bajo potencial de reducción, ideal para la precipitación de carbonatos.

Aunque el estudio se basa en un único ejemplar, esta esmeralda constituye un ejemplo excepcional de asociación multifásica de inclusiones preservada en una colección institucional. Este trabajo pone de relieve el valor científico de las colecciones gemológicas como fuente de información mineralógica y aporta nuevos datos sobre la paragénesis de inclusiones en esmeraldas.

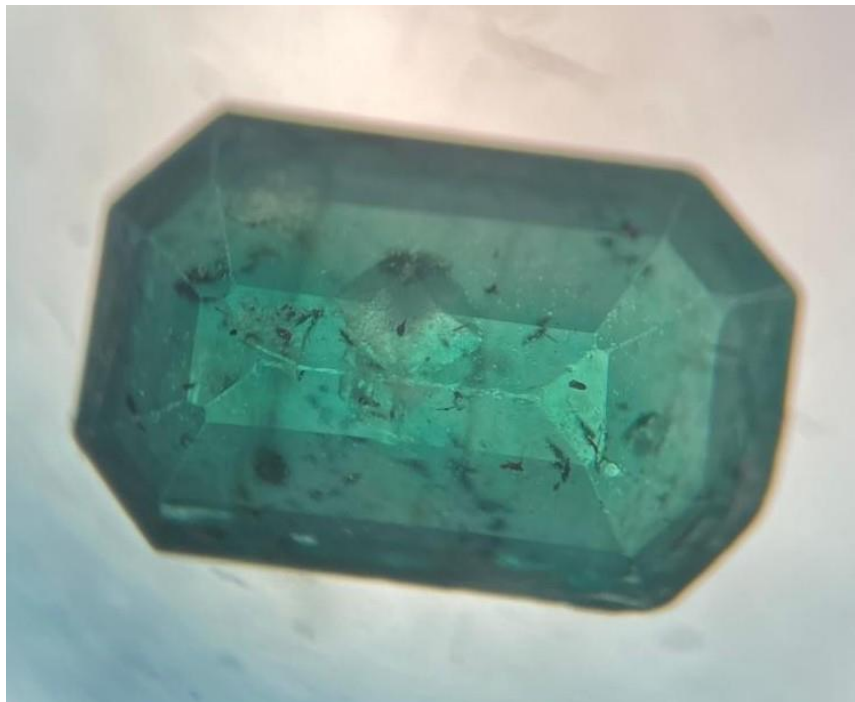


Fig 1. Ejemplar de esmeralda con inclusiones de rutilo, de color oscuro, e inclusiones de carbonatos, de color claro.

REFERENCIAS

- Cassedanne, J.P., Sauer, D.A. (1984): The Santa Terezinha de Goiás emerald deposit. *Gems Gemol.*, **20**(1), 4-13.
Giuliani, G., Silva, L.J.H.D., Couto, P. (1990): Origin of emerald deposits of Brazil. *Mineral. Deposita*, **25**, 57-64.
Groat, L.A., Giuliani, G., Marshall, D.D., Turner, D. (2008): Emerald deposits and occurrences: A review. *Ore Geol. Rev.*, **34**, 87-112.

SEM-MAD: creación de una nueva agrupación estudiantil para impulsar la mineralogía entre estudiantes y jóvenes investigadores

Rodrigo Díez (1*), Alicia Agea (1), Alba Alonso (1), Iván Araujo (1), Juan Arribas (1), Diego Cid (1), Elisa Cuevas (1), Ana María Custodio (1), Camila Fernández (1), Mario Ledesma (1), Leyre del Molino (1), Luis Diego Onetiu (1), Enaitz Marcos (1), Sara Marcos (1), Carlos Martínez (1), Daniela Meléndez (1), Emma Olmedo (1), Marta Pastor (1), Adrián Perera (1), Lucía Porras (1), Diego Postigo (1), María Rivera (1), Daniel Robles (1), Rubén Rojas (1), Rafael Serrano (1), Sergio Saugar (1), Andrea Velasco (1), Carlos Pimentel (2), Nuria Sánchez-Pastor (2)

(1) Agrupación estudiantil madrileña de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM-MAD), Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

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

* corresponding author: rodiez03@ucm.es

Palabras Clave: Agrupación estudiantil, Mineralogía, Divulgación científica, Formación. **Key Words:** Student association, Mineralogy, Scientific outreach, Training.

INTRODUCCIÓN

Las sociedades científicas desempeñan un papel fundamental en la formación, el intercambio de conocimiento y la creación de redes entre estudiantes y jóvenes investigadores. En este contexto, la Sociedad Española de Mineralogía (SEM) promueve la creación de agrupaciones territoriales de estudiantes y jóvenes científicos como herramienta para fomentar la participación en actividades científicas, formativas y de divulgación. Este modelo ya ha demostrado su utilidad a través de experiencias previas como SEM-CAT, agrupación estudiantil de Cataluña, que ha desarrollado con éxito jornadas, charlas, salidas de campo y actividades de divulgación.

En esta línea, se ha creado recientemente SEM-MAD con sede inicial en la Universidad Complutense de Madrid, como una agrupación estudiantil orientada a promover la mineralogía, la cristalografía, los yacimientos minerales, la petrología, la geoquímica y disciplinas afines. Aunque surge en el entorno de la UCM, SEM-MAD nace con vocación abierta e integradora, con el objetivo de incorporar a estudiantes y jóvenes investigadores de distintas universidades y centros de investigación de la Comunidad de Madrid.

OBJETIVOS Y ACTIVIDADES PREVISTAS

SEM-MAD se plantea como un espacio de encuentro intergeneracional orientado al intercambio de experiencias académicas y profesionales, así como al desarrollo de iniciativas que complementen la formación reglada.

Entre los principales objetivos de la agrupación se encuentran:

- fomentar la participación del estudiantado en actividades científicas y divulgativas
- reforzar la formación práctica en mineralogía y disciplinas afines
- promover el contacto entre estudiantes, jóvenes investigadores y profesionales
- impulsar vocaciones investigadoras y el trabajo colaborativo entre distintas universidades

Para cumplir estos objetivos, SEM-MAD prevé desarrollar las siguientes actividades:

- organización de charlas y seminarios con investigadores y profesionales
- salidas de campo formativas
- talleres prácticos y actividades de divulgación científica

- participación en congresos y reuniones de la SEM

Además, se contempla la difusión de estas actividades mediante redes sociales y otros canales de comunicación, con el objetivo de aumentar su alcance y fomentar la participación de nuevos estudiantes interesados en las Ciencias de la Tierra.

DESARROLLO Y ORGANIZACIÓN

SEM-MAD cuenta actualmente con 15 estudiantes y jóvenes investigadores, incluyendo alumnado de primero a cuarto curso del Grado en Geología, estudiantes de máster y personal investigador predoctoral. La agrupación ha tenido una acogida muy positiva desde su creación, reflejando el interés creciente del estudiantado por participar en actividades científicas fuera del aula.

La estructura de la agrupación pretende favorecer la colaboración entre estudiantes de diferentes niveles formativos, promoviendo un entorno participativo y dinámico en el que se puedan desarrollar iniciativas académicas, divulgativas y formativas.

CONCLUSIONES

La creación de SEM-MAD pone de manifiesto el interés del estudiantado por participar de forma activa en la vida científica y asociativa. Esta iniciativa constituye una oportunidad para fortalecer la comunidad mineralógica joven en Madrid y para establecer sinergias con otras agrupaciones estudiantiles de la SEM.

SEM-MAD aspira a consolidarse como un espacio estable de formación, divulgación y colaboración, así como a promover actividades conjuntas con otras agrupaciones ya existentes, como SEM-CAT, y a servir de impulso para la creación de nuevas agrupaciones territoriales en otras ciudades. Esta red contribuiría a reforzar la participación estudiantil y el relevo generacional dentro de la Sociedad Española de Mineralogía.

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana) y su enriquecimiento anómalo en tierras raras

Diego Domínguez-Carretero (1*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Lisard Torró (2), Thomas Aiglsperger (3), Àngel Tisora (1), Núria Pujol-Solà (4), Australia Ramírez (5), Jesús Rodríguez (5), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Grupo MinResET, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(2) Programa de Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, 15088, Lima (Perú)

(3) Department of Civil Engineering and Natural Resources, Luleå University of Technology, Luleå (Suecia)

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

(5) Servicio Geológico Nacional, Santo Domingo (República Dominicana)

* corresponding author: ddominguezcarretero@ub.edu

Palabras Clave: Bauxitas kársticas, Elementos de las Tierras Raras, Itrio, República Dominicana. **Key Words:** Karst bauxites, Rare Earth Elements, Yttrium, Dominican Republic.

INTRODUCCIÓN

Los elementos de las tierras raras y el itrio (REY, por sus siglas en inglés) siempre aparecen en lo más alto de las listas de metales críticos, y son indispensables para llevar a cabo la transición energética. Actualmente, China, con el depósito de carbonatitas de Bayan Obo, junto con sus numerosos depósitos de adsorción de iones, domina tanto el minado como la producción de REY a nivel global (USGS, 2025). Esta concentración en el suministro de REY ha promovido la búsqueda de estos metales en depósitos “no convencionales”. A este respecto, una de las tipologías de depósitos que han sido más estudiadas son las bauxitas kársticas, especialmente las localizadas al norte del Mediterráneo y en China, y que suelen contener desde cientos hasta algunos miles de partes por millón de REY. En la actualidad, las bauxitas kársticas más enriquecidas en REY del mundo se encuentran en la Sierra de Bahoruco (suroeste de la República Dominicana), con contenidos medianos de REY que superan las 1.300 ppm y alcanzan hasta ~3 % en peso (Torró et al., 2017; Villanova-de-Benavent et al., 2023; Domínguez-Carretero et al., 2026).

Las bauxitas kársticas estudiadas forman depósitos de distinta potencia, oscilando desde unos pocos hasta decenas de metros, tienen morfologías de manto rellenando cavidades kársticas y carecen de cobertera sedimentaria. El material bauxítico se caracteriza por ser un material de grano fino, no consolidado y de color rojizo-granate. En la Sierra de Bahoruco, los depósitos de Las Mercedes y de Aceitillar han estado en explotación desde 1959 de manera intermitente, y desde 2024, se está desarrollando una gran campaña de sondeos y geofísica en la parte occidental de la Sierra de Bahoruco (Reserva Fiscal Minera Ávila) con el objetivo de determinar las reservas de REY.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las bauxitas kársticas estudiadas, clasificadas como bauxitas ricas en Fe, bauxitas sensu stricto y/o bauxitas arcillosas, presentan contenidos de REY que oscilan entre 494 y 28.787 ppm (con una mediana de 1.358 ppm; Fig. 1). La mayoría de las muestras están enriquecidas en LREE (La–Nd, mediana de 776 ppm) y en Y (mediana de 380 ppm), en comparación con las MREE (Sm–Gd, mediana de 92 ppm) y las HREE (Tb–Lu, mediana de 107 ppm). No obstante, las muestras que superan ~5.000 ppm de REY, aunque están enriquecidas en LREE e Y (medianas de 2.150 y 3.973 ppm, respectivamente), también presentan elevados contenidos de MREE y HREE (medianas de 1.792 y 2.066 ppm, respectivamente). La comparación con otras bauxitas kársticas muestra que las de la Sierra de Bahoruco presentan contenidos medianos de REY que duplican y casi cuadruplican los de las regiones mediterránea y china, respectivamente (Domínguez-Carretero et al., 2026).

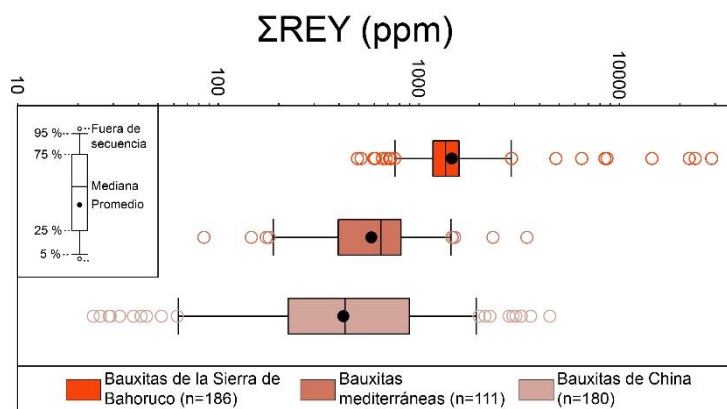


Fig 1. Diagrama de cajas y bigotes con los contenidos en REY de las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, de la región mediterránea y de China. Las referencias de las bauxitas mediterráneas y chinas pueden encontrarse en Domínguez-Carretero et al. (2026).

Mineralógicamente, las bauxitas estudiadas están dominadas por oxihidróxidos de Al (principalmente gibbsita, seguida de nordstrandita y böhmita). También están presentes, en cantidades variables en casi todas las muestras analizadas, los oxihidróxidos de Fe (principalmente hematites y en menor medida goethita), caolinita y óxidos de Ti. La principal fase portadora de REY son los oxihidróxidos de Al, con contenidos medianos de REY de 2.720 ppm, y que probablemente se encuentren adsorbidos en su superficie (Domínguez-Carretero et al., 2026). El nivel de enriquecimiento en REY de los oxihidróxidos estudiados es aproximadamente diez veces superior al de las bauxitas kársticas de la región mediterránea. Otros minerales que contribuyen al contenido total de REY de estas bauxitas, especialmente en aquellas muestras cuyos contenidos son muy altos (> 3.000 ppm), son los fosfatos de REY, como la monacita, la xenotima o los fosfatos secundarios hidratados (rhabdofana y/o churchita), los carbonatos de REY, principalmente los del grupo de la bastnäsita, y la cerianita (Torró et al., 2017; Villanova-de-Benavent et al., 2023).

CONSIDERACIONES FINALES

La Sierra de Bahoruco contiene la provincia de bauxitas kársticas más rica en REY del planeta con contenidos que pueden llegar hasta casi 3 % en peso. Las REY se hallan principalmente adsorbidas en oxihidróxidos de Al (predominantemente gibbsita). Asimismo, también se encuentran en fosfatos y carbonatos de REY, que son especialmente abundantes en las muestras más ricas en estos elementos.

REFERENCIAS

- Domínguez-Carretero, D., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Pujol-Solà, N., Llovet, X., Bover-Arnal, T., Tisora, À., Domènech, C., Ramírez, A., Rodríguez, J., Dold, B., Proenza, J.A. (2026): The hyper-enriched rare earth elements karst bauxites of the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic. *Econ. Geol.*, en prensa. DOI: 10.5382/econgeo.5214.
- 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. Programa SYSMIN. Dirección General de Minería, Santo Domingo.
- 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.
- USGS (2025): Mineral commodity summaries. 216 p.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., Domènech, C., Domínguez-Carretero, D., Llovet, X., Suñer, P., Ramírez, A., Rodríguez, J. (2023): REE ultra-rich karst bauxite deposits in the Pedernales Peninsula, Dominican Republic: Mineralogy of REE phosphates and carbonates. *Ore Geol. Rev.*, **157**, 105422.

Preliminary geochemical analysis and mineral micro-inclusions in alluvial gold from the Roman mining area of Pino del Oro (Zamora)

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

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

* corresponding author: vanessal.escobard@gmail.es

Palabras Clave: Geoquímica, Oro aluvial, Inclusión mineral. **Key Words:** Geochemistry, Alluvial gold, Mineral inclusion.

INTRODUCTION

The Pino del Oro area (Zamora) preserves abundant archaeological remains of mining activity from the Roman period (1st and 2nd centuries AD) (Sánchez-Palencia et al., 2010), where two types of auriferous deposits have been exploited: 1) hydrothermal veins containing quartz and sulphides associated with sinistral secondary structures related to the main semi-ductile dextral strike-slip Villalcampo Shear Zone (González-Clavijo, 1990), dated at 306 ± 3 Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) (Gutiérrez et al., 2015); and 2) Holocene alluvial gold deposits within the current drainage network, mainly in the Fuentelarraya creek (a tributary of the River Duero).

Previous research has focused on geological and archaeological characterization; however, no detailed geochemical study or analysis of mineral micro-inclusions in alluvial gold particles has been carried out. In this study, we have determined the ‘geochemical signature’ of the alluvial gold, which provides information on the primary deposit and could be used in the traceability of Roman archaeological pieces.

METODOLOGY

Nine sediment sampling points along the Fuentelarraya creek and three soil sampling points from old mining areas were processed using a sluice box and a pan. A total of 455 gold particles were recovered. These were mounted in epoxy resin and polished to study their internal textures under a metallographic microscope. The geochemical composition of alluvial gold was determined using an electron microprobe (EMPA; CAMECA SX100), and the mineral micro-inclusions were analyzed using a scanning electron microscope (SEM-EDS; JEOL 6610LV).

RESULTS

Two types of Au:Ag gold alloys were identified within the studied old particles. The first type corresponds to the core of gold particles (Au₁) 75.32 - 83.44 wt% Au and 24.64 - 16.53 wt% Ag with minor concentrations of Hg (0.01 - 0.04 wt%) and Te (~0.01 wt%). The second type is to the particle borders (Au₂) 99.49 wt% Au and 0.51 wt% Ag resulting of a composition modified by supergene processes. Additionally, 11.80% of the total gold particles contained mineral micro-inclusions. These micro-inclusions comprise both silicate phases (quartz and K-feldspar) and ore mineral phases (Fig.1), predominantly arsenopyrite (Fig. 1A), galena, sphalerite, molybdenite, pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite, cobaltite, gersdorffite, ullmanite, berthierite and rutile. Sb, Fe, Cu and Pb sulphides have been found occasionally (Fig. 1B).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The geochemical composition of the particle cores (Au₁) reflects the characteristics of their primary source (Chapman et al., 2021), consisting of Au:Ag alloys with an Au content ranging from 75.32 to 83.44 wt%, which is properly termed “gold” (Spiridonov and Yanakieva, 2009). Furthermore, their Hg and Te content can be used to define their trace element signature (Liu et al., 2021), also indicating different stages of mineralization paragenesis (Banks et al., 2018).

In contrast, Au₂ are the result of supergene processes, similar to those identified in alluvial gold deposits worldwide. Mineral micro-inclusion species were identified in 11.80 % of the gold particles, providing key constraints on the mineralizing environment. These inclusions are of hypogene origin and are preserved in the placer environment (Chapman and Mortensen, 2016). Arsenopyrite is the dominant inclusion phase in placer populations and is also reported in hypogene gold (e.g., González-Clavijo 1990). Together, these data indicate at least two stages of mineralization, an early stage associated with arsenopyrite formation at homogenization temperatures of 380 – 320 °C, during which arsenopyrite precipitated following quartz formation, and a later stage where gold were precipitated between 250 °C and 320 °C reflecting a complex and polyphase orogenic history.

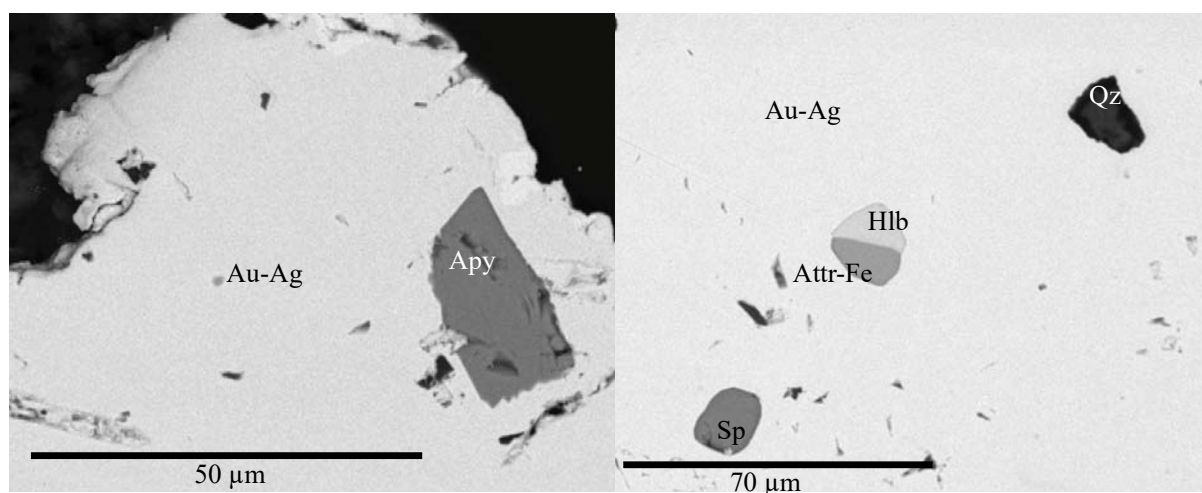


Fig 1. Examples of mineral inclusions observed in gold particles (Au-Ag): A. *Apy* - Arsenopyrite. B. *Qz* - Quartz, *Hlb* - Holubite ($AgPb_9(Sb_8Bi_3)S_{24}$) / *Attr-Fe* - Argentotetrahedrite-(Fe) ($Ag_9(Cu_7Fe_5)Sb_7S_{45}S$) and *Sp* - sphalerite.

REFERENCES

- Banks, D.A., Chapman, R.J., Spence-Jones, C. (2018): Detrital gold as a deposit-specific indicator mineral by LA-ICP-MS analysis. Geoscience BC Report: 2018-2021 50. <http://www.geosciencebc.com/s/2016-006.asp>. [consulta: 15 marzo 2026].
- Chapman, R.J., Banks, D.A., Styles, M.T., Walshaw, R.D., Piazzolo, S., Morgna, D.J., Grimshaw, M.R., Spence-Jones, C.P., Matthews, T.J., Borovinskaya, O. (2021): Chemical and physical heterogeneity within native gold: implications for the design of gold particle studies. *Miner. Deposita*, **56**, 1563–1588. DOI: 10.1007/s00126-020-01036-x.
- , Mortensen, J.K. (2016): Characterization of gold mineralization in the Northern Cariboo Gold District, British Columbia, Canada, through integration of compositional studies of lode and detrital gold with historical placer production: a template for evaluation of orogenic gold districts. *Econ. Geol.*, **111**, 1321–1345. DOI: 10.2113/econgeo.111.6.1321.
- Gutiérrez-Alonso, G., Collins, A., Fernández-Suárez, J., Pastor-Galán, D., González-Clavijo, E., Jourdan, F., Weil, A., Johnston, S. (2015): Dating of lithospheric buckling: $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of syn-orocline strike-slip shear zones in northwestern Iberia. *Tectonophysics*, **643**, 44–54. DOI: 10.1016/j.tecto.2014.12.009.
- González-Clavijo, E. (1990): Estudio geométrico y cinemático de la cizalla de Villalcampo (Zamora). Aplicación a la prospección minera. Tesis de Licenciatura, Universidad de Salamanca. 98 p.
- Liu, H., Beaudoin, G., Makvandi, S., Jackson, S., Huang, X. (2021): Multivariate statistical analysis of trace element compositions of native gold from orogenic gold deposits: implication for mineral exploration. *Ore Geol. Rev.*, **131**, 104061. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104012.
- Sánchez-Palencia, F., Beltrán, A., Romero, D., Alonso, F., Currás, B. (2010): La zona minera de Pino del Oro (Zamora): Guía arqueológica. Junta de Castilla y León, Valladolid. https://www.jcyl.es/jcyl/patrimoniocultural/GuiaLugaresArqueologicos/pdf/GuiaPinodelOro_1.pdf [consulta: 15 marzo 2026].
- Spiridonov, E., Yanakieva, D. (2009): Modern mineralogy of gold: overview and new data. *Archéosciences*, **33**, 67–73. DOI: 10.4000/archeosciences.2034.

Transición de VMS a pórfidos-epitermales: ejemplo del arco intraoceánico Macuchi, Ecuador

Darío Fuentes (1*), César Witt (2), Fabián Villares (3), Jorge Iglesias (2), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona, Barcelona (España)

(2) Lille University, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Littoral Côte d'Opale University, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UMR 8187, LOG, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, Lille, (France)

(3) Departamento de Geología, Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos, Escuela Politécnica Nacional, Quito (Ecuador)

* corresponding author: dario_afm@hotmail.com

Palabras Clave: Arco Macuchi, VMS, Pórfido, Geoquímica de circón. **Key Words:** Macuchi arc, VMS, Porphyry, Zircon geochemistry.

INTRODUCCIÓN

El arco volcánico intraoceánico Macuchi (Eoceno), ubicado en la Cordillera Occidental del Ecuador, constituye una unidad litotectónica clave para comprender la evolución de los arcos oceánicos que se emplazaron en los Andes del Norte a partir del Cretácico superior. Esta secuencia volcánica, de ~2000 m de espesor, está conformada por lavas basálticas y andesíticas, rocas volcanoclásticas, y menores proporciones de dacitas y riolitas (Aguirre y Atherton, 1987; Vallejo et al., 2019). Esta unidad se caracteriza por alojar depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) de interés económico como La Mina (anteriormente denominado La Plata), Macuchi, y El Domo (Chiaradia et al., 2008; Vallejo et al., 2016; Fuentes et al., 2025). Además, estudios recientes en el distrito Cascabel han demostrado que el arco Macuchi también hospeda yacimientos tipo pórfido Cu-Au-Ag de clase mundial, asociados a pulsos magmáticos datados entre 39 y 35 Ma (Díaz et al., 2025). Sin embargo, la relación temporal y genética entre el volcanismo exhalativo del Eoceno y los eventos intrusivos posteriores en la zona central, donde se desarrollan los VMS, permanece poco comprendida, lo que limita la construcción de un modelo metalogénico integrador para este segmento del arco.

En este trabajo se presentan nuevos datos de U-Pb, isótopos de Hf y la geoquímica de elementos traza en granos de circón que sugieren una evolución metalogénica compleja del arco Macuchi, caracterizada por una marcada naturaleza juvenil de la fuente magmática y una transición hacia sistemas de afinidad pórfido-epitermal. Para ello, se analizaron muestras representativas de diferentes etapas de la evolución del arco: i) una dacita a muro del VMS El Domo, ii) una cuarzodiorita asociada al prospecto de pórfido cuprífero La Vaquera (~10 km de distancia del VMS El Domo), y iii) una riodacita que intruye la secuencia basáltica en el sector del VMS La Mina.

RESULTADOS

La geocronología U-Pb, la sistemática de Lu-Hf y la geoquímica de elementos traza medida directamente en granos de circón definen una evolución magmática caracterizada por tres estadios principales (Tabla. 1). El primero está representado por la dacita a muro del VMS El Domo ($39,6 \pm 1.5$ Ma), cuya edad es consistente con los 41 Ma reportados por Vallejo et al. (2016). Esta muestra presenta una firma isotópica juvenil con valores de ϵ_{Hf} (+10,5 \pm 1,1, 2 σ ; n = 15), temperaturas de cristalización de ~733°C (Ti-en-circón) y un ratio U/Yb de 0,19. La secuencia paragenética del VMS El Domo define una subetapa polimetálica donde se desarrollan sulfosales de Ag y Bi (stromeyerita, emplectita/wittichenita), telururos (hessita, petzita, tsumoita/pilsenita) y electrum, evidenciando un sistema hidrotermal con una fuerte influencia de fluidos magmáticos.

En el prospecto del pórfido cuprífero La Vaquera se obtuvo una edad de $30,3 \pm 0,9$ Ma, donde los circones documentan un incremento en los valores de ϵ_{Hf} (+14,8 \pm 1,3, 2 σ ; n = 15), indicando una contribución de fuentes magmáticas predominantemente juveniles en este sector. El registro de logueo muestra una cuarzodiorita porfídica donde se identifica una fase de alteración potásica incipiente caracterizada por biotita secundaria y magnetita

diseminada, sobreimpuesta por una alteración propilitica (clorita, epidota y carbonatos). Este pulso magmático presenta un marcado fraccionamiento de plagioclasa ($Eu/Eu^* = 0,17$), temperaturas de $\sim 770^\circ\text{C}$, y un ratio U/Yb de 0,23, consistente con una evolución hacia sistemas magmáticos altamente diferenciados.

Finalmente, la riodacita que intruye la secuencia basáltica en el sector de La Mina tiene una edad de $21,7 \pm 1,0$ Ma. Aunque no exhibe evidencias macroscópicas de mineralización, presenta una firma isotópica juvenil ϵ_{Hf} ($+13,7 \pm 1,0$, 2σ ; $n = 15$), temperatura de cristalización de $\sim 683^\circ\text{C}$, y mayor ratio U/Yb (0,45), sugiriendo que la naturaleza primitiva de las fuentes mantélicas en este sector persistió hasta el Mioceno temprano. Este pulso magmático podría representar una etapa tardía del arco Macuchi o bien correlacionarse con el arco San Juan de Lachas que se encuentra expuesto al norte del Ecuador (Vallejo et al., 2019).

Tabla 1. Resultados de U/Pb, isótopos de Hf, y elementos traza en granos de circón.

	Edad U-Pb (Ma)	ϵ_{Hf}	Eu/Eu*	U/Yb	Th/U	T ($^\circ\text{C}$) Ti-en-circón
Dacita VMS El Domo	$39,6 \pm 1,5$	$+10,5 \pm 1,1$	0,43	0,19	0,7	733
Cuarzodiorita La Vaquera	$30,3 \pm 0,9$	$+14,8 \pm 1,3$	0,17	0,23	0,9	770
Riodacita VMS La Mina	$21,7 \pm 1,0$	$+13,7 \pm 1,7$	0,55	0,45	0,29	683

CONSIDERACIONES FINALES

De acuerdo con los datos geocronológicos disponibles, los depósitos tipo VMS (El Domo) y pórfido de Cu-Au-Ag (Cascabel), encajados en el arco intraoceánico Macuchi, tienen edades comprendidas entre 41 y 35 Ma. La coexistencia espacial entre la mineralización volcanogénica de sulfuros (El Domo) y el prospecto de pórfido La Vaquera (~ 30 Ma), sugiere que la fertilidad magmática en Cu y Au del arco Macuchi persistió por un periodo de al menos 10 Ma. El rango de valores de ϵ_{Hf} ($+10,5$ a $+14,8$) refleja una continuidad de las fuentes isotópicas juveniles en los sectores estudiados. La integración de geocronología U-Pb, isótopos de Hf, y geoquímica de elementos traza en circón (p. ej., U/Yb, Th/U y temperaturas de Ti-en-circón) constituye una herramienta valiosa para la identificación de centros magmáticos con potencial metalogénico en distritos tradicionalmente explorados para VMS en los Andes del Norte.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PIS-22-03 del Departamento de Geología de la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador. Se agradece la colaboración y el apoyo brindados por los proyectos La Plata y Curipamba.

REFERENCIAS

- Aguirre, L., Atherton, M.P. (1987): Low-grade metamorphism and geotectonic setting of the Macuchi Formation, Western Cordillera of Ecuador. *J. Metamorph. Geol.*, **5**, 473–494.
- Chiaradia, M., Tripodi, D., Fontboté, L. (2008): Geologic setting, mineralogy, and geochemistry of the early tertiary Au rich volcanic-hosted massive sulfide deposit of La Plata, western cordillera, Ecuador. *Econ. Geol.*, **103**, 161–183.
- Díaz, C., Cooke, D.R., Belousov, I., Vaca, S., Garwin, S., Mather N., Ward, J., Whistler, B., Creaser, R. (2025): The Cascabel Porphyry Cu-Au-Ag District, Northern Ecuador. *Econ. Geol.*, **120**, 335–362.
- Fuentes, D., Villares, F., López, L., Proenza, J.A., Perez, A., Almagor, S., López, X. (2025): Litho-geochemistry of the La Mina VMS deposit in the Macuchi Unit (Western Cordillera, Ecuador): metalogenic implications, in “18th SGA Biennial Meeting 2025”, E. Anderson, G. Graham eds., SGA, **2**, 733–736.
- Vallejo, C., Soria, F., Tornos, F., Naranjo, G., Rosero, B., Salazar, F., Cochrane, R. (2016): Geology of El Domo deposit in Central Ecuador: a VMS formed on top of an accreted margin. *Miner. Deposita*, **51**, 389–409.
- , Spikings, R.A., Horton, B.K., Luzieux, L., Romero, C., Winkler, W., Thomsen, T. (2019): Late Cretaceous to Miocene stratigraphy and provenance of the coastal forearc and Western Cordillera of Ecuador: Evidence for accretion of a single oceanic plateau fragment, in “Andean Tectonics”, B.K., Horton, A., Folguera, eds. Elsevier, Amsterdam, 209–236.

Compositional variations of white mica in the LCT Bermellar pegmatite (Central Iberian Zone, Spain)

Joana Graells i Simarro (1*), Teresa Llorens González (1), Grace Estefanía Ruiz Moya (1), Alejandro Díez-Montes (1), and Susana María Timón Sánchez (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), 37001, Salamanca (Spain)

* corresponding author: joanagraellssimarro@gmail.com

Palabras clave: Zona Centro Ibérica, Pegmatita LCT, Mica rica en litio, Moscovita. **Key Words:** Central Iberian Zone, LCT Pegmatite, Li-rich mica, Muscovite.

INTRODUCTION

Granitic pegmatites are an important source of the so-called Critical Raw Materials (CRMs) by the European Commission due to their increasing demand and strategic importance. Specifically, LCT-type (Lithium-Cesium-Tantalum) pegmatites play an important role in the global supply of Li, as well as Ta and Cs. In addition, they are also enriched in Be-, Nb- and Sn-bearing minerals. The Central Iberian Zone in the Iberian Variscan Massif is well-known for the occurrence of a wide variety of LCT-type pegmatite deposits (Roda-Robles et al., 2016). The La Fregeneda-Almendra pegmatite field is one of the most relevant ones, where lithium was mined until 2010. Historical mineral occurrences have been reported in the nearby Cerralbo-Bermellar area, south of Gneissic Tormes Dome, including the presence of Sn-, Ta-, and Be-bearing minerals related to the Bermellar pegmatite, although it has not been studied in detail. The Bermellar pegmatite is structurally situated in the Cerralbo shear branch of the regional Juzbado-Penalva do Castelo sinistral shear zone. It belongs to the Pegmatoid Laminar Complex, which is constituted by abundant aplo-pegmatite dykes that are hosted by a mica schists band in the Schist-Metagreywacke Complex (SGC), trending an E-W orientation. These pegmatites are disposed subparallel to the main N110°E/70°S schistosity. The Bermellar pegmatite is associated with S1 type granites (Roda-Robles et al., 2018) and emplaced during the second phase of variscan deformation.

Recent research revealed the existence of Li-bearing minerals in the Bermellar pegmatite, including tourmaline, mica and phosphates. The present work focuses on providing a detailed description and compositional variations of the white mica from the different zones of the Bermellar pegmatite dyke in order to get key insights into the magmatic-hydrothermal evolution of the pegmatite, by a combination of petrographic studies of thin sections, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS), Back Scattered Electron (BSE) and Electron Microprobe Analysis (EMPA).

RESULTS

Mineralization occurs in pegmatite dykes of 1-2 m in thickness and up to 40 m in length. Textural and mineralogical variations of the studied samples define an internal zoning of the Bermellar pegmatite, which consists on border, wall, outer and inner intermediate zones, and the core. The main mineral association is made of quartz, albite, K-feldspar, and white mica. Accessory minerals include montebrasite, beryl, apatite, wardite, crandallite-group minerals, tourmaline-group minerals, zircon, rutile, cassiterite, columbite-group minerals, tapiolite, and microlite. Strong albitization and local greisenization have been identified in the intermediate zones.

White mica occurs in the border, wall, and outer and inner intermediate zones of the pegmatite. Textural characterization allowed the differentiation of three types of white mica: (i) mica-I occurs throughout all the zones, ranging from 100 to 1000 μm in size, and up to centimetre-sized crystals in the inner zones. It exhibits well-developed cleavage parallel to elongation, and sometimes forms banded domains with plagioclase and quartz and can locally overgrow them; (ii) mica-II occurs as patches and rims that surround mica-I cores in the inner intermediate zone; and lastly, (iii) mica-III, which occurs mainly in the intermediate zone as fine-grained crystals ranging from 20 to 100 μm . These crystals sometimes develop fan-shaped aggregates along borders and fill fractures of plagioclase, tourmaline, and beryl. It locally forms aggregates with quartz in the greisenized intermediate zones.

In the inner intermediate zones, coarse white mica-I crystals exhibit compositional zoning visible in BSE images, consisting on dark grey cores surrounded by light grey rims and patches. X-ray elemental mapping showed chemical variations according to this zoning. Overall, the light patches and rims display higher concentrations of Cs, F, Fe, Mn, Rb, and Si, while darker cores show Na and Al enriched compositions. This was further endorsed by EMPA results, which revealed two main white mica groups: Li-poor and Li-rich micas, plotting in the muscovite and lepidolite-zinnwaldite fields, respectively, according to Tischendorf et al. (1997) classification. Li-poor micas are the most abundant ones, and are enriched in Al_2O_3 (avg. 36.5 wt.%), with avg. 45.4 wt.% SiO_2 , and low contents of F (avg. 0.3 wt.%), FeO (avg. 0.7 wt.%), and Li_2O (avg. 0.1 wt.% calculated according to Tischendorf et al., 1997). In contrast, the Li-rich micas display lower Al_2O_3 contents (avg. 22.1 wt.%), and higher SiO_2 (avg. 52.7 wt.%), F (avg. 4.2 wt.%), FeO (avg. 3.3 wt.%), Cs_2O (avg. 0.2 wt.%), and Li_2O (avg. 5.5 wt.%).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Textural and compositional variations of white mica are key to understand the internal evolution of the Bermellar pegmatite as its chemistry acts as a sensitive recorder of the compositional changes of melt and fluids, and can be directly linked to stages of rare metal mineralization. Three generations of white mica have been identified that correspond to three different evolutionary stages of the dykes: (1) primary magmatic mica-I, which displays muscovite composition; (2) late magmatic to hydrothermal mica-II, which displays compositions of lepidolite and zinnwaldite; and (3) hydrothermal mica-III, displaying muscovite composition. According to the paragenetic sequence, the Bermellar pegmatite micas exhibit an evolutionary trend from magmatic muscovite to lepidolite and zinnwaldite during the late magmatic to hydrothermal stage. These general compositional variations are controlled by the Si_2LiAl_3 vector, which may be considered the principal substitution mechanism and the dominant method of lithium incorporation. Additionally, a supplementary substitution vector can be described for Li-poor micas: $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{□}_1$ (□ representing vacancies).

Therefore, the chemical composition of white mica in the Bermellar pegmatite indicates an increase in fractionation processes when moving toward the inner zones of the pegmatite. This increase is evident in the Li and F rich phases, which occur after volatile supersaturation. Li-rich mica formation is strongly linked to evolved pegmatite fluids enriched in volatile elements, such as fluorine, boron and phosphorous. According to Ballouard et al. (2024), F could have controlled the stability of Li minerals, and lower fluid pressure might have reduced H_2O solubility in the melt, favouring lepidolite crystallization. Finally, the evolution of the residual melt would have led to the supersaturation of muscovite from late residual aqueous fluid, promoting the development of fine-grained, hydrothermal epitaxial muscovite (mica-III) onto previously formed minerals during the hydrothermal stage, coeval with the local greisenization process.

This research was made possible thanks to the MPMIN project (reference 23.03.000X.730), funded by the General Subdirectorate of Mines (Ministry for the Ecological Transition and the Demographic Challenge), Spain, and the JAEICU_25_00725 grant, funded by IGME (CSIC).

REFERENCES

- Ballouard C., Carr P., Parisot F., Gloaguen É., Melleton J., Cauzid J., Lecomte A., Rouer O., Salsi L., Mercadier J. (2024): Petrogenesis and tectonic-magmatic context of emplacement of lepidolite and petalite pegmatites from the Fregeneda-Almendra field (Variscan Central Iberian Zone): clues from Nb-Ta-Sn oxide U-Pb geochronology and mineral geochemistry. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **195**(1), 3.
- Roda-Robles, E., Pesquera, A., Gil-Crespo, P. P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I., Martins, T., Torres-Ruiz, J. (2016): Geology and mineralogy of Li mineralization in the Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Miner. Mag.*, **80**(1), 103–126.
- , Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I. (2018): Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(FP)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.*, **95**, 408-430.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Förster H.J., Trumbull R.B. (1997): On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Miner. Mag.*, **61** (408), 809-834.

Caracterización de las serpentinitas de la mélangé de Puerto Nuevo, Península de Vizcaíno (NW de México)

Candela M. Herrero-Marín (1*), Vanessa Colás (1), Manuel Contreras-López (2), Luis J. Gutiérrez-Trejo (3), Elisa Fitz-Díaz (2)

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

(2) Departamento de Procesos Litosféricos, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México (México)

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

* corresponding author: candelahm003@gmail.com

Palabras Clave: Serpentinita, Mélangé, Microestructuras, Geoquímica. **Key Words:** Serpentinite, Mélangé, Microstructures, Geochemistry.

INTRODUCCIÓN

La mélangé de Puerto Nuevo está localizada en la Península de Baja California (NW de México) y subyace por debajo de la ofiolita de Vizcaíno Norte; la cual se interpreta como una ofiolita de suprasubducción del Triásico Superior (ca. 221 Ma) desmembrada tectónicamente (Kimbrough y Moore, 2003). Esta mélangé contiene bloques de protolitos ultramáficos y máficos (i.e., serpentinita masiva, harzburgita, dunita, piroxenita y diabasa, respectivamente) y sedimentarios, que fueron afectados por diferentes condiciones metamórficas (i.e., facies esquistos verdes, esquistos azules, anfibolita y eclogita). Los bloques están incluidos en una matriz serpentinitica dominada por una textura masiva, aunque localmente muestra una foliación relacionada con la cizalla y texturas caóticas o porfiroclásticas (Castro-Leyva et al., 2001; Moore, 1986). En este trabajo, utilizaremos por primera vez datos microestructurales y geoquímicos de las serpentinitas procedentes tanto de la matriz como de los bloques de la mélangé, con el objetivo de descifrar su origen y su relación geotectónica con la ofiolita de Vizcaíno Norte.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las serpentinitas procedentes de la matriz de la mélangé de Puerto Nuevo se agrupan en dos tipos: i) masivas, compuestas principalmente por antigorita con textura pseudomórfica en malla y reloj de arena, y por bastitas de crisotilo y lizardita; y ii) foliadas, constituidas por crisotilo que define bandas cizalladas. En cambio, las serpentinitas procedentes de los bloques de la mélangé son foliadas, y están formadas por bandas de antigorita con textura no pseudomórfica interpenetrativa e interconectada y bandas de clinopiroxenita o magnetita. Además, se encuentran cristales alargados de clorita y vetas de talco siguiendo la misma orientación que las bandas de serpentinita.

Geoquímicamente, en términos de elementos mayores (Fig. 1A), tanto las serpentinitas de la matriz como las de los bloques tienen relaciones de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y MgO/SiO_2 compatibles con una firma geoquímica del manto terrestre, sugiriendo un ambiente geotectónico desde abisal (intra-oceánico) a ante-arco. Si bien, las serpentinitas de la matriz tienden a mostrar valores relativamente más bajos en MgO (45,05-30,76) y más altos en SiO_2 (48,49-63,00), pudiendo indicar diferentes grados de metasomatismo.

En los diagramas de REE normalizados a condrito (Fig. 1B) se observa que: i) las serpentinitas de la matriz muestran un patrón cóncavo, enriquecido en tierras raras ligeras (LREE) y pesadas (HREE) respecto a las medias, similares a las peridotitas de ante-arco (Debret et al., 2024); y ii) las serpentinitas de los bloques muestran dos patrones diferentes, uno similar al manto empobrecido y otro con pendiente ligeramente negativa, más enriquecido en LREE que en HREE. Esto es consistente con un ambiente geotectónico de tipo arco de islas (Fig. 1C) tanto para las serpentinitas de la matriz como las de los bloques.

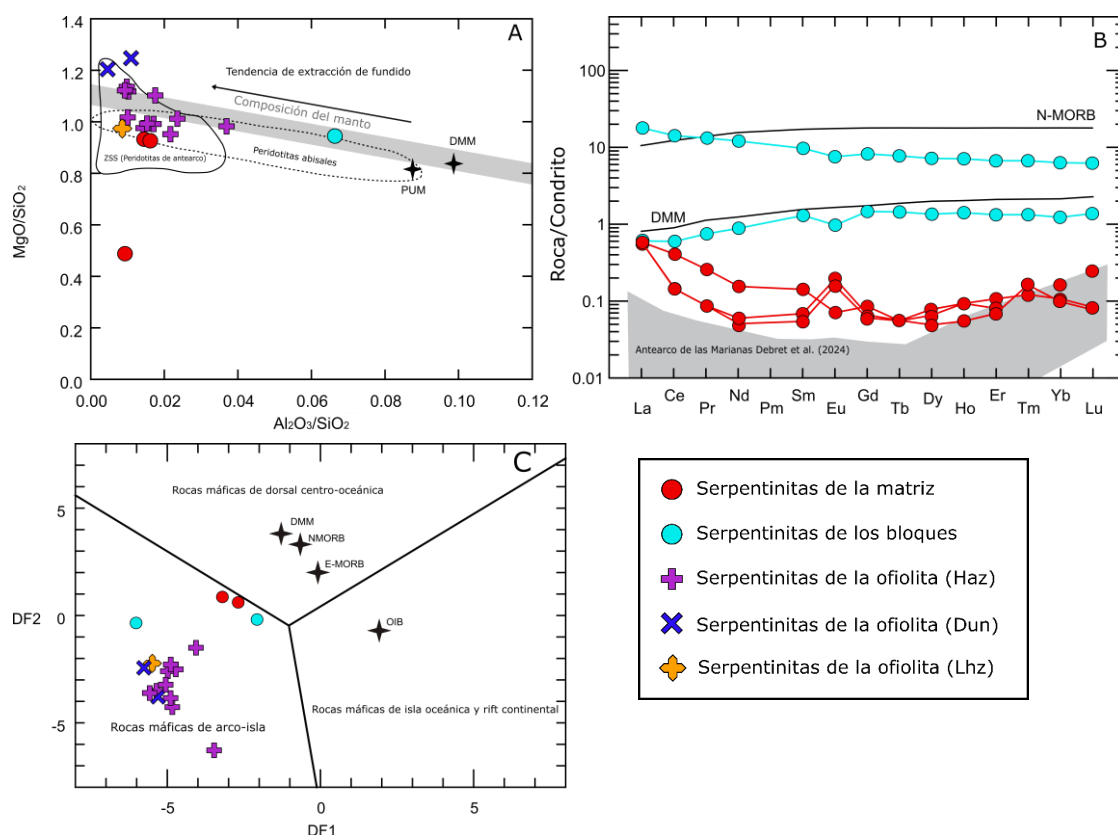


Fig 1. Diagramas: A) Al_2O_3/SiO_2 vs. MgO/SiO_2 (Jagoutz et al., 1979; Zindler y Hart, 1986); B) tierras raras normalizadas a condrito (McDonough y Sun, 1995); C) discriminación tectónica de rocas máficas y ultramáficas (DF1 y DF2 según Agrawal et al., 2008), para las serpentinitas del mélange de Puerto Nuevo y de la secuencia ofiolítica de Vizcaíno Norte, Península de Vizcaíno (NW de México).

En general, las nuevas observaciones petrológicas y geoquímicas realizadas en las serpentinitas de la mélange de Puerto Nuevo sugieren una relación genética y geotectónica con la ofiolita de Vizcaíno Norte. Los resultados obtenidos apuntan a un entorno geodinámico complejo en una zona de suprasubducción, en la que está involucrado un arco de isla intra-oceánico desarrollado en una placa oceánica y/o zona de ante-arco, modificado por procesos metasomáticos.

REFERENCIAS

- Agrawal, S., Guevara, M., Verma, S.P. (2008): Tectonic discrimination of basic and ultrabasic volcanic rocks through log-transformed ratios of immobile trace elements. *Int. Geol. Rev.*, **50**, 1057-1079.
- Castro-Leyva, T.D.J., Delgado-Argote, L.A., García-Abdeslem, J. (2001): Geología y magnetometría del complejo máfico-ultramáfico Puerto Nuevo en el área de San Miguel, Península de Vizcaíno, Baja California Sur. *Geos.* **21**(1), 3-21.
- Debret, B., Andreani, M., Godard, M. (2024): A review of abyssal serpentinite geochemistry and geodynamics. *Earth-Sci. Rev.*, **258**, 104910.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G... Wänke, H. (1979): The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules, in "10th Proceedings Lunar and Planetary Science Conference", R.B., Merrill, D.D., Bogard, F., Hörz, D.S., McKay, P.C., Robertson, eds. Houston, 2031-2050.
- Kimbrough, D.L., Moore, T.E. (2003): Ophiolite and volcanic arc assemblages on the Vizcaino Peninsula and Cedros Island, Baja California Sur, Mexico: Mesozoic forearc lithosphere of the Cordilleran magmatic arc, *GSA Spec. Paper*, **374**, 43-71.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**(3-4), 223-253.
- Moore, T.E. (1986). Petrology and tectonic implications of the blueschist-bearing Puerto Nuevo mélange complex, Vizcaino Peninsula, Baja California Sur, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Mem.* **164**, 1-16.
- Zindler, A., Hart, S. (1986): Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **14**, 493-571.

Vermiculitas tratadas hidrotermalmente: capacidad de adsorción de CO₂ e implicaciones geológicas

Ayoub Lahchich (1*), Pedro Alvarez Lloret (1), Javier F. Reynes (2), Celia Marcos (1*)

(1) Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo (Asturias, España)

(2) Dpto. de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo, Av. Julián Clavería, 8, 33005, Oviedo (España)

* corresponding author: uo285853@uniovi.es; cmarcos@uniovi.es

Palabras Clave: Vermiculitas, Tratamiento hidrotermal, Tratamiento térmico a alta temperatura, Tratamiento mecanoquímico, Dióxido de carbono. **Key Words:** Vermiculites, Hydrothermal treatment, High-temperature thermal treatment, Mechanochemical treatment, Carbon dioxide.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo analiza la evolución estructural de varias vermiculitas comerciales sometidas a tratamientos hidrotermales, mecanoquímicos y térmicos, con especial énfasis en los mecanismos de transformación bajo condiciones de interacción fluido-sólido. Para ello, se evalúa cómo la combinación de atmósfera reactiva (CO₂) y activación mecánica induce modificaciones cristalográficas y texturales con implicaciones geológicas y aplicadas (Marcos et al., 2023; Lahchich et al., 2024, 2025).

OBJETIVOS

1º) Comparar los efectos estructurales de tratamientos físicos e hidrotermales en vermiculitas de distinto origen. 2º) Evaluar la influencia del origen mineralógico en la respuesta del material a estos tratamientos. 3º) Integrar resultados estructurales, texturales y funcionales. 4º) Inferir implicaciones geológicas y potenciales aplicaciones como material con capacidad adsorbente.

METODOLOGÍA

Vermiculitas comerciales de Uganda (U) y de China (CHS y CHO) fueron sometidas a los siguientes tratamientos: 1) hidrotermales (100 °C, 10 bar, 24 h, con y sin CO₂); 2) mecanoquímicos (30 Hz, 30 min); 3) térmicos (1000 °C, 20 °C·min⁻¹, 1 h). La caracterización se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétricos (TG/DTG) para la caracterización estructural y mediante análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller) para la caracterización textural.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados evidencian que los tratamientos aplicados generan alteraciones estructurales diferenciadas. Los tratamientos físicos inducen deshidratación abrupta, exfoliación y pérdida parcial de orden cristalino. Por el contrario, los tratamientos hidrotermales, especialmente en presencia de CO₂, implican interacción fluido-sólido, lixiviación de cationes y reorganización estructural progresiva, lo que demuestra que ambos procesos no son equivalentes, incluso cuando producen efectos texturales similares.

Desde el punto de vista textural, la superficie específica (S_{BET}) disminuye tras el tratamiento térmico, mientras que aumenta significativamente tras los tratamientos hidrotermales y mecanoquímicos. La activación mecanoquímica induce reducción de tamaño de partícula, delaminación y amorfización parcial, generando defectos estructurales responsables del incremento de S_{BET} y volumen de poro. Por su parte, el tratamiento hidrotermal con CO₂ favorece la reorganización laminar sin colapso estructural, optimizando la accesibilidad porosa. Atendiendo, a su origen mineralógico, las vermiculitas más puras tienden a amorfizarse progresivamente, mientras que las más heterogéneas muestran procesos de vermiculitización y reordenamiento estructural, evidenciando trayectorias evolutivas distintas.

La relación estructura–función no es lineal: incrementos de S_{BET} no implican necesariamente mayor capacidad adsorbente, ya que la funcionalidad está controlada por la accesibilidad y conectividad de los sitios activos más que por el área superficial total. En este contexto, la cristalinidad juega un papel clave: su disminución favorece la generación de porosidad, mientras que valores más altos incrementan la estabilidad estructural.

Finalmente, se identifica un efecto de memoria estructural, donde el comportamiento hidrotermal depende del estado previo del material, condicionando su evolución textural y funcional.

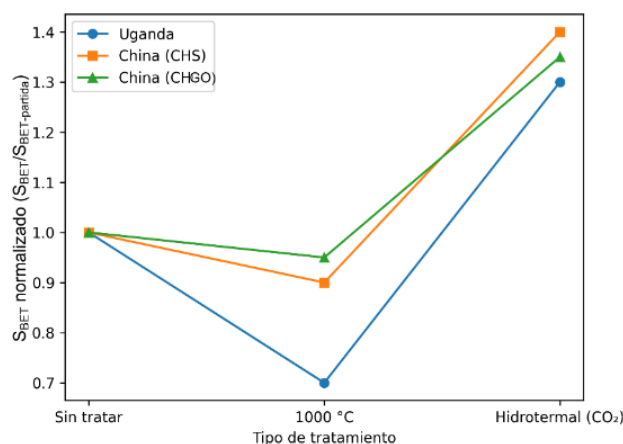


Fig 1. Evolución de la superficie específica normalizada ($S_{\text{BET}}/S_{\text{BET-partida}}$) en función del tratamiento aplicado en vermiculitas de distinto origen (U, CHS y CHO), evidenciando la influencia de la composición mineralógica en la evolución textural.

Tabla 1. Resumen de los efectos estructurales y texturales de los tratamientos aplicados a la vermiculita. Nota: Las flechas (↑, ↓) indican incremento o disminución relativa respecto a la muestra sin tratar.

Tratamiento	Mecanismo dominante	Efecto estructural	Efecto textural
Térmico	Deshidratación	Pérdida de orden	↓ S_{BET}
Mecanoquímico	Activación mecánica	Amorfización	↑ S_{BET} , ↑ V_p
Hidrotermal (CO ₂)	Fluido–sólido	Reorganización	↑ S_{BET} , optimización

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que la evolución de la vermiculita está controlada por la interacción entre los mecanismos mecanoquímicos, responsables de la generación de desorden y defectos estructurales, y los procesos hidrotermales en presencia de CO₂, que gobiernan la transformación mineral mediante interacción fluido–sólido. En este contexto, la cristalinidad emerge como el parámetro clave que regula las propiedades texturales del material. Asimismo, el estado estructural inicial introduce un efecto de memoria mineralógica que condiciona la respuesta del sistema. En conjunto, estos factores permiten establecer un control preciso de la relación estructura–textura–función y apoyan modelos de transformación hidrotermal natural de la vermiculita.

FINANCIACIÓN Y AGRADECIMIENTOS

MINECO (PID2024-161146OB-C22, PCI2019–111931-2 y PID2021-126098OB)-FEDER (I00/701AEI/FEDER10.13039/501100011033) Servicios Científico Técnicos de la Univ. de Oviedo y Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Univ. de Granada

REFERENCIAS

- Marcos, C., Lahchich, A., Álvarez-Lloret, P. (2023): Hydrothermally treated vermiculites: Ability to support products for CO₂ adsorption and geological implications. *Appl. Clay Sci.*, **232**, 106791.
- Lahchich, A., Álvarez-Lloret, P., Leardini, F., Marcos, C. (2024): Heat Treatment at 1000 °C under Reducing Atmosphere of Commercial Vermiculites. *Minerals*, **14**, 232.
- , —, Reynes, J.F., Marcos, C. (2025): Relationships Between Physicochemical and Structural Properties of Commercial Vermiculites. *Materials*, **18**, 831.

Entre gigantes: origen y evolución del sistema IOCG de Cobrepampa, distrito Marcona-Mina Justa

Ignacio Ledesma (1,2*), Fernando Tornos (1), Jérémie Malecki (1), Aratz Beranoaguirre (3), Holly J. Stein (4,5)

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

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

³ Institut für Geowissenschaften, Goethe-Universität Frankfurt, Altenhöferallee 1, 60438, Frankfurt am Main, (Germany)

⁴ Applied Isotope Research for Industry and Environment, AIRIE, Fort Collins, CO 80524, (EEUU)

⁵ Department of Geosciences, University of Oslo, 0316, Oslo, (Norway)

* corresponding author: ignacio.ledesma@csic.es

Palabras Clave: Mt-Ap, IOCG, Geocronología, Isotopos de Azufre, Cordillera de la Costa, Perú. **Key Words:** Mt-Ap, IOCG, Geochronology, Sulphur Isotopes, Coastal Cordillera, Peru.

INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

El distrito tipo IOCG de Cobrepampa (Fig. 1) se encuentra en la zona de Marcona-Mina Justa, en la Cordillera de la Costa, Perú. La mineralización se presenta como un conjunto de filones alojados en la monzonita alcalina de Cobrepampa (Injoque, 2002). Este enjambre filoniano (Sillitoe, 2003) se encuentra rodeado de grandes depósitos como Marcona (Magnetita-Apatito: Mt-Ap), Mina Justa (IOCG) (Chen et al., 2010) o Pampa del Pongo (skarn magnésico de hierro, Calvo et al., 2013). Cerca de Cobrepampa hay venas de magnetita-apatito (Hierro Acari), encajadas en una diorita, o la mineralización del Amauta, un IOCG estratoide asociado a un skarn cálcico.

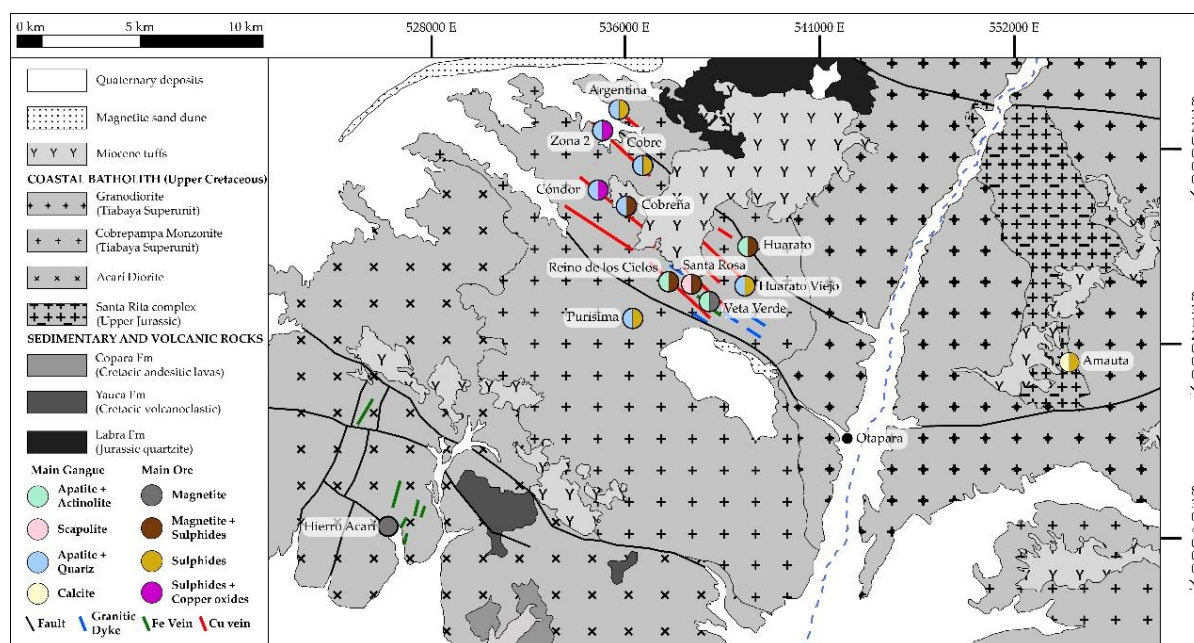


Fig 1. Principales depósitos del plutón de Cobrepampa con su asociación mineral característica.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El Plutón de Cobrepampa tiene una extensión de unos 25 km², y es uno de los muchos intrusivos del Batolito de la Costa, de la Superunidad Linga (Cretácico Superior). Se encuentra intruido por dos familias de diques: una más temprana, subhorizontal de naturaleza diorítica y que contiene enclaves de la monzonita (D1), y una posterior, máfica y subvertical que corta a la D1 y a su vez es atravesada por la mineralización. Hay una alteración hidrotermal alcalina-cálcico-férrica casi omnipresente por todo el plutón, siendo más notable en las proximidades de la mineralización. La monzonita está reemplazada, de manera generalizada, por feldespato potásico y clinocianita.

La mineralización presenta una dirección N130°E, buzamiento subvertical y es de anchura variable. Si bien normalmente se presentan como venas estrechas, periódicamente se ensanchan formando masas mineralizadas con forma de sigmoide, localmente denominadas “clavos”, con una longitud que oscila entre los 50 y los 200 m, un espesor de entre 5 y 20 m, y una profundidad que supera los 100 m.

La mineralización de los “clavos” presenta facies bandeadas y de brecha, donde estas últimas sugieren varios eventos de sobrepresión de fluidos. Se observa una marcada zonación vertical, presentando en profundidad una zona rica en magnetita que contiene cristales euhedrales y centimétricos de actinolita y apatito. Hacia techo evoluciona hacia una asociación del tipo pirita-magnetita-(calcopirita-molibdenita) caracterizada por la presencia de una pirita tabular. Sobre esta, ocurre una segunda generación de apatito idiomorfo en una matriz de cuarzo+hematites, junto a calcopirita y bornita. En las partes superiores de esta zona, los sulfuros primarios de cobre están reemplazados por calcocita y covellita supergénicos. Finalmente, la parte superior de los “clavos” consiste en una brecha compuesta por clastos tanto de niveles inferiores como de la monzonita, presentando una fuerte alteración potásica y una matriz de cuarzo+hematites+óxidos de cobre. Los minerales metálicos se asocian a actinolita+apatito en la parte más profunda, mientras que en los niveles superiores estos desaparecen a favor de cuarzo, calcita y escapolita. La ley de cobre es alrededor de 5-8%, mientras que en algunas minas se obtiene oro como subproducto, con unas leyes de recuperación muy bajas. Solo hay un filón donde la molibdenita aparece de manera abundante.

RESULTADOS

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de catorce muestras de Cobrepampa oscilan entre 1,1 y 8,2‰, cinco de Amauta varían entre -3,9 y 3,9‰ y otras catorce muestras de depósitos tipo Mt-Ap reemplazados por IOCG varían entre -3,2 y 3,0‰. La molibdenita de Amauta tiene una edad Re-Os de $125,10 \pm 0,45$ Ma y $124,90 \pm 0,46$ Ma, mientras que la molibdenita de Cobrepampa está datada en $98,51 \pm 0,36$ Ma. El granate del skarn de Amauta tiene una edad U-Pb de $120,4 \pm 1,9$ Ma.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del sistema de Cobrepampa reflejan un origen predominantemente magmático del azufre reducido, muy probablemente derivado de la lixiviación de la roca caja ígnea, con un aporte escaso de las rocas sedimentarias de la región o de la reducción termogénica del sulfato del agua de mar. El azufre parece tener un origen similar al de la mineralización tipo IOCG de la zona de Marcona-Mina Justa. Las edades Re-Os de Cobrepampa parecen ser consistentes con la edad de la mineralización de cobre de Mina Justa (Chen et al., 2010), mientras que la de Amauta es más antigua. Todo esto sugiere que la actividad hidrotermal y la mineralización en la zona son polifásicas y probablemente relacionados con eventos de deformación tipo strike-slip. El sistema de Cobrepampa, en su conjunto, representa un sistema magmático-hidrotermal telescopado que comparte muchas de las características del grupo IOCG e incluye la mayoría de las facies observadas en él. Nuestra interpretación es que este sistema representa las raíces de una mineralización IOCG mucho más extensa (Mina Justa y Marcona Cobre) que reemplaza a las rocas volcánicas suprayacentes de la Formación Río Grande, de edad jurásica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto NANOMET, dentro de la tesis doctoral de ILM (PID2022-138768OB-I00). Los autores quieren agradecer a las compañías mineras por permitirnos visitar las minas y la valiosa información brindada de la zona. Agradecemos a Erick Chávez, Flor Colquehuanca su disponibilidad en todo momento.

REFERENCIAS

- Calvo, G., Tornos, F., Velasco, F. (2013): The geology of the giant Pampa del Pongo magnetite skarn (S Peru) and its relationship with IOCG systems. Mineral deposit research for a high Tech World -12 th SGA Biennial Meeting 2013. SGA, Uppsala, 1355-1358.
- Chen, H., Clark, A.H., Kyser, T.K., Ullrich, T.D., Baxter, R., Chen, Y., Moody, T.C. (2010): Evolution of the giant Marcona-Mina Justa iron oxide-copper-gold district, south-central Peru. *Econ. Geol.*, **105**, 105-155.
- Injoque, J. (2002): Yacimientos de óxidos de Fe-Cu-Au en el Perú: Una visión integral. Sociedad Geológica del Perú, XI congreso peruano de geología, Trabajos científicos, 429-448.
- Sillitoe, R.H. (2003): Iron-oxide-copper-gold deposits: An Andean perspective. *Miner. Depos.*, **38**, 787-812.

Preliminary characterization of the Sn-Ta-Nb-Ti oxides in the quartz veins of the Pedroso de Acim granite cupola (Central Iberian Zone)

Teresa Llorens González (1*), Francisco Javier López Moro (1), Rubén Díez Fernández (1) Alejandro Díez Montes (1), Enrique Merino Martínez (2), Susana M^a Timón Sánchez (1)

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

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

* corresponding author: t.llorens@igme.es

Palabras Clave: Casiterita, Rutilo rico en Ta, Ferrotitanowodginita, Venas de cuarzo. **Key Words:** Cassiterite, Tantalian rutile, Ferrotitanowodginita, Quartz veins.

INTRODUCTION

Cassiterite and wolframite represent the most common and economically relevant Sn and W minerals in quartz veins related to S-type granites. However, the presence of additional Sn-Ta-Nb-Ti oxides provides key genetic constraints on the magmatic-hydrothermal evolution of these deposits. This study focuses on a set of quartz-vein-hosted Sn-Ta-Nb-Ti oxides located in the Central Iberian Zone (CIZ) of the Variscan Iberian Massif, within the Schist-Greywacke Complex. They are adjacent to the hinge zone of a Paleozoic (Variscan) fold known as the Miravete-Cañaveral syncline and, more specifically, are hosted in a small stock known as the Pedroso de Acim granite cupola. This 3×1.5 km body consists of various facies of a fertile granite rich in tourmaline and muscovite (González Aguado, 1985); it falls within the category of medium-phosphorous, Nb-Ta poor rare-metal granites (López-Moro et al., 2024). The mineralized veins hosted within this cupola and its related apophyses are predominantly north-trending (NS to N20°E). This orientation differs from the N40°E strike of the regional Li-bearing pegmatites, which coincides with the direction of the Jurassic Alentejo-Plasencia tholeiitic dyke.

RESULTS

The Sn-Ta-Nb-Ti oxides occur in a set of cm-thick quartz veins hosted by a coarse-grained tourmaline-bearing porphyritic granite. These veins do not show muscovite-rich selvages. Mineralization mainly consists of cassiterite crystals that occur in both the cores and towards the margins of the quartz veins. Muscovite, K-feldspar, crandallite-group minerals, zircon, and Ti-Ta-Nb oxides occur as accessory phases.

Cassiterite occurs as brownish to reddish subhedral to euhedral crystals, mm to cm in size, that commonly show twinning and concentric zoning. Crystals are sometimes crosscut by a set of parallel fractures filled by quartz, oriented approximately N40°E, and showing left-lateral displacement. Cassiterite hosts abundant irregular inclusions of Ti-Ta-Nb oxide minerals that are commonly aligned along growth planes. Locally, zircon and native Bi also fill voids and cracks. Cassiterite crystals display variable response under cathodoluminescence (CL) according to the concentric zoning, while recrystallized domains are identified truncating these alternations, showing irregular contacts and sometimes confined in singular concentric zones, in both cases showing higher response to CL. The Ti-Ta-Nb oxide inclusions do not show any response to CL and are frequently concentrated along the recrystallized brighter domains. Chemically, cassiterite varies between 90.7 and 99.0 wt.% SnO₂, with significant substitutions of Ta₂O₅ (up to 7.0, avg. 1.9 wt.%) and, to a lesser extent, TiO₂ (0.3-2.2, avg. 0.8 wt.%), Nb₂O₅ (0.1-2.0, avg. 0.6 wt.%), and FeO (up to 1.4, avg. 0.5 wt.%). Backscattered electron (BSE) images also reflect a fine rhythmic compositional zoning of Ta-rich bright bands, sometimes corresponding to recrystallized CL zones, where Ti-Ta-Nb oxide inclusions are generally found, and other darker bands with higher Ti and Nb contents. In all cases, cassiterite rims show higher Ta/Nb ratios compared to the inner zones of the crystals.

The Ti-Ta-Nb oxide minerals mainly consist of tantalian rutile and, to a lesser extent, wodginita group minerals (WGM). They occur as irregular inclusions, up to 200 μm in size, especially concentrated in the Ta-rich recrystallized

domains observed in cassiterite under CL. Tantalian rutile is also found as tiny crystals rimming cassiterite, displaying irregular zoning in BSE, with darker areas enriched in TiO₂ (up to 49.4 wt. %) and brighter areas with a high content of Ta₂O₅ (up to 45.4 wt. %) and moderate contents of Nb₂O₅ (up to 15.6 wt. %), FeO (up to 11.1 wt. %) and SnO₂ (up to 10.7, avg. 3.2 wt. %). Occasionally, some oscillatory zoning is observed with a slight Ta enrichment towards the rims. WGM also occur as inclusions associated with tantalian rutile, exhibiting oscillatory zoning, although they are much less abundant and smaller in size (20-30 µm). WGM also form aggregates of subhedral crystals filling cracks in cassiterite alongside quartz. Their composition is rich in FeO and TiO₂ (up to 15.5 and 10.6 wt. %, respectively), thus they are mainly classified as ferrotitanowodginite. They also show significant contents of MnO (avg. 1.4 wt. %) and SnO₂ (avg. 4.3 wt. %), as well as minor contents of ZrO₂ (up to 0.7 wt. %).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Textural and compositional observations indicate that there are at least three different hydrothermal stages in the mineralized quartz veins of the Pedroso de Acim granite cupola. Firstly, an early hydrothermal stage is represented by rhythmically zoned cassiterite crystals. Secondly, a subsequent hydrothermal activity promoted dissolution and recrystallization of early cassiterite, thus developing the Ta-rich brighter domains under CL, and the formation of tantalian rutile filling voids preferentially within these domains and rimming cassiterite crystals. Finally, a late stage is characterized by microfractures that crosscut both the early and recrystallized cassiterite as well as the tantalian rutile inclusions. These left-lateral microfractures are filled by quartz and locally contain ferrotitanowodginite, that also filled voids in cassiterite.

Oscillatory zoning in ferrotitanowodginite and tantalian rutile could be interpreted as a consequence of variable concentrations of Ti, Nb, Ta, Fe and Sn in the structure of these minerals. The incorporation of such variety of elements into tantalian rutile, ferrotitanowodginite and cassiterite corresponds to the ideal substitution trend $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow 3(\text{Ti}, \text{Sn})^{4+}$ (Černý and Ercit, 1985), which may be indicative of low oxygen fugacity during the crystallization of this mineral, whereas incorporation of Fe³⁺ in the structure of ferrotitanowodginite would be more typical of higher oxygen fugacity conditions. This zoning could result from different diffusion rates and fluctuations in the activity of the components involved, triggered by the mixing of the hydrothermal fluid with metamorphic and/or meteoric fluids enriched in Ti and Fe. The hydrothermal fluid would have been also enriched in Ta, Nb and Sn, probably due to dissolution of the host cassiterite. Alternatively, the muscovitization of biotite from the granitic host rock could have released Ti and Fe to the hydrothermal system.

Similar mineralogical associations and textural features have been described in other Sn mineralized quartz veins of the CIZ (e.g., Llorens and Moro, 2012; Timón Sánchez et al., 2018), although notably higher Ta contents are reported in the tantalian rutile of Pedroso de Acim, which suggest high HF activity during the hydrothermal stage. This would have promoted Ta and other High Field Strength Elements enrichment of the hydrothermal fluids. The fractures in cassiterite imply a late hydrothermal stage in a tectonic setting able to produce left-lateral displacements in N40°E-trending shear planes, such as those explaining the long-lived Alentejo-Plasencia fault system.

ACKNOWLEDGEMENTS: This research was funded by the intramural special project “Geology for the Ecological and Energy Transition” (PIEMAX-GEO4TREE, Grant No. Gestec 3342) of IGME-CSIC.

REFERENCES

- Černý, P., Ercit, T.S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Minéral.*, **108**, 499-532.
- González Aguado, M.T. (1985): Granitos especializados del Macizo Hespérico: Cúpulas graníticas de Extremadura. Tesis Doctoral, E.T.S.I. Minas, Universidad Politécnica de Madrid. 454 p.
- Llorens, T., Moro, M.C. (2012): Oxide minerals in the granitic cupola of the Jálama Batholith, Salamanca, Spain. Part II: Sn, W and Ti minerals in intra-granitic quartz veins. *J. Geosci.*, **57**, 155-171.
- López-Moro, F.J., Díez-Montes, A., Timón-Sánchez, S.M., Llorens-González, T., Sánchez-García, T. (2024): Peraluminous rare metal granites in Iberia: Geochemical, mineralogical, geothermobarometric, and petrogenetic constraints. *Minerals*, **14**, 249.
- Timón Sánchez, S.M., Martínez Orío, R., Díez Montes, A. (2018): Óxidos de Sn-Ti-Nb-Ta en las venas de cuarzo de la Mina Arroyo del Valle Largo, Distrito de Morille-Martinamor (Salamanca). *Macla*, **23**, 89-90.

Análisis de la varianza (ANOVA) para estimar los factores que influyen en la porosidad de los ladrillos elaborados con ceniza volcánica

María López Gómez (1*), Giuseppe Cultrone (1)

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

* corresponding author: lopezm@ugr.es

Palabras Clave: ANOVA, Ladrillos, La Palma, Ceniza volcánica, Porosidad. **Key Words:** ANOVA, Bricks, La Palma, Volcanic ash, Porosity.

INTRODUCCIÓN

La erupción de La Palma de 2021 dio lugar a la emisión de un gran volumen de material volcánico. Para reutilizar parte de ese residuo natural se incorporó 10, 20 y 30 % de ceniza volcánica a la tierra arcillosa de Viznar (Granada) para elaborar ladrillos que se cocieron a 800, 950 y 1100 °C. En una investigación precedente (López Gómez y Cultrone, 2025), se comprobó que la adición de ceniza volcánica fina disminuía la porosidad de los ladrillos, debido a la menor cantidad de tierra arcillosa utilizada, mientras que esta disminución parecía suavizarse con la ceniza de tamaño grueso, llegando a presentar la misma porosidad que los ladrillos sin aditivos. A partir de ese estudio, se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) de dos factores (porcentaje y tamaño del aditivo) para determinar sus efectos sobre la porosidad de los ladrillos.

METODOLOGÍA

La porosidad se calculó a partir de ensayos hídricos de absorción libre y forzada (UNE-EN 13755, 2008) realizados sobre tres probetas por tipo de ladrillo con y sin la adición de ceniza volcánica. Los resultados se analizaron mediante el programa SPSS Statistics, agrupando las muestras según su temperatura de cocción. Sobre cada una de las temperaturas se realizó un análisis de la varianza de un factor (One-Way ANOVA) para el conjunto de las muestras y uno de dos vías (Two-Way ANOVA) para los resultados de las muestras con ceniza volcánica. Se tomó el porcentaje de ceniza volcánica (0, 10, 20 y 30 %), como variable independiente del One-Way ANOVA, mientras que para el Two-way ANOVA se estudió también el tamaño de grano (fino, $\phi < 0,6\text{mm}$, y grueso, $0,6 < \phi < 2\text{mm}$). Para explicar los resultados estadísticos obtenidos desde el punto de vista textural se observaron las muestras con microscopía electrónica (Phenom XL Desktop).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los análisis estadísticos. Se puede percibir que el porcentaje de aditivo por sí mismo no es estadísticamente significativo ($p > ,05$, Tabla 1) y que sus efectos sobre la porosidad son menores en las muestras cocidas a 1100 °C (η^2 , Tabla 1). De los análisis del Two-Way ANOVA se puede observar que la interacción entre el tamaño de grano y el porcentaje de aditivo es significativa para todas las temperaturas ($p < ,001$, Tabla 1). Esto indica que el tamaño de la ceniza volcánica añadida afecta a la porosidad de los ladrillos. Esta influencia se constata visualmente en los diagramas (Figura 1 a y b), donde se aprecia que la adición de ceniza volcánica gruesa aumenta la porosidad, mientras que ésta disminuye con la adición de ceniza volcánica fina. Por lo general, la adición de ceniza volcánica disminuye la proporción de matriz del ladrillo, disminuyendo así su porosidad. Sin embargo, con la ceniza volcánica gruesa, los huecos que se forman entre la matriz y el aditivo hacen que aumente la porosidad con el porcentaje de aditivo añadido.

Por último, cuando se compara el aumento de la porosidad entre muestras con ceniza volcánica gruesa cocidas a 800 (Fig. 1a) y 1100 °C (Fig. 1b), el incremento producido a 800 °C parece ser ligeramente mayor que el que ocurre a 1100 °C. Esto se explica por las diferencias en la vitrificación de la matriz arcillosa entre ambas temperaturas. En efecto, en las imágenes de SEM se puede ver como a 800 °C (Fig. 1c) el contacto entre la ceniza volcánica y la matriz

del ladrillo es peor que a 1100 °C (Fig. 1d) debido a un diferente grado de vitrificación, lo que implica que el aumento de la porosidad sea mayor. Estas diferencias en la vitrificación también pueden estar relacionadas con el menor efecto del porcentaje de aditivo en la porosidad en las muestras cocidas a 1100 °C con respecto a las cocidas a 800 °C (,199 y ,607 respectivamente).

Tabla 1: P-valor y eta cuadrado (η^2) de los análisis estadísticos realizados.

	Temperatura	P-valor			η^2		
		800	950	1100	800	950	1100
One-Way ANOVA	Porcentaje	,277	,365	,848	,198	,169	,045
Two-Way ANOVA	Porcentaje	,004	,004	,264	,607	,607	,199
	Granulometría	<,001	<,001	<,001	,907	,907	,969
	Porcentaje*Granulometría	<,001	<,001	<,001	,837	,837	,895

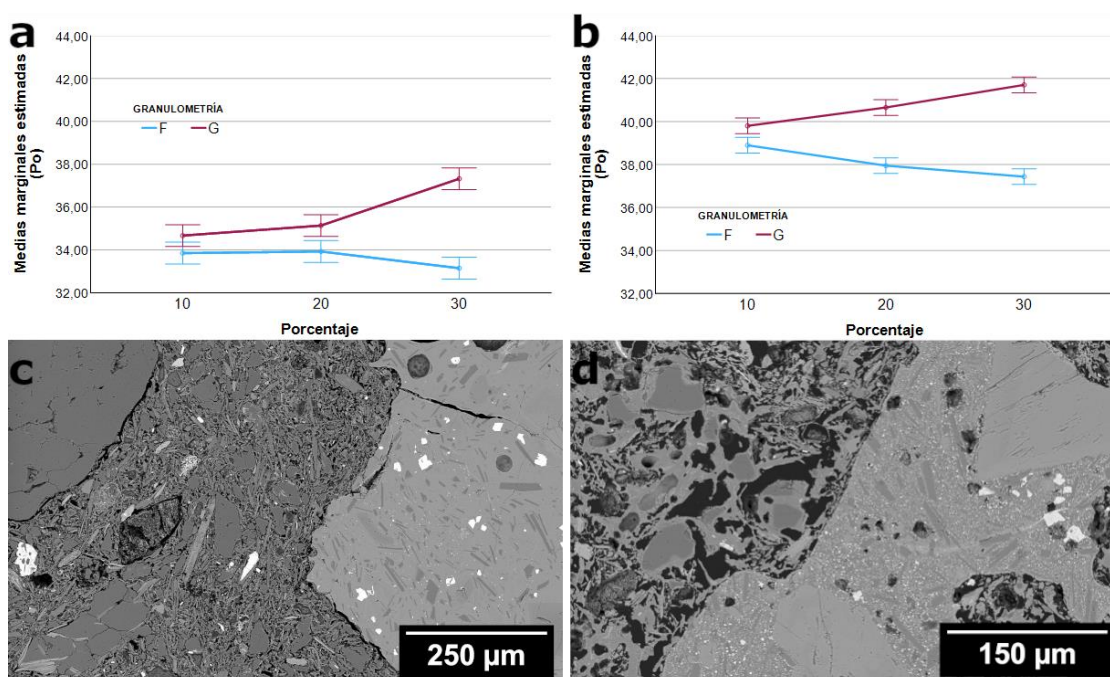


Fig 1: Variación de la porosidad con respecto al porcentaje y tamaño de ceniza volcánica de las muestras cocidas a 800 (a) y a 1100 °C (b). Imágenes de SEM de las muestras con 30 % de ceniza gruesa cocidas a 800 (c) y 1100 °C (d).

CONCLUSIONES

En los ladrillos elaborados con ceniza volcánica de La Palma, los efectos de la interacción entre el porcentaje de ceniza volcánica y su tamaño sobre la porosidad de los ladrillos son estadísticamente significativos. El uso de ceniza de grano fino disminuye la porosidad de los ladrillos mientras que la de grano grueso la aumenta debido al menor grado de unión entre el aditivo y la matriz del ladrillo.

AGRADECIMIENTOS

Estudio financiado por el grupo RNM179 de la Junta de Andalucía y el PID2023146405OBI00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER, UE. M.L.G. tiene un contrato predoctoral FPU22/00696.

REFERENCIAS

- López Gómez, M., Cultrone, G. (2025): Physico-Mechanical Properties and Decay Susceptibility of Clay Bricks After the Addition of Volcanic Ash from La Palma (Canary Islands, Spain). *Sustainability*, **17**(14), 6545. DOI: 10.3390/su17146545.
- UNE-EN 13755. (2008): Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica. AENOR, Madrid, España.

Control composicional sobre el polimorfismo orden-desorden en feldespatos potásicos de rocas plutónicas del domo del Tormes (España)

López-Moro, F.J. (1*)

(1) CN-IGME-CSIC, Oficina de Salamanca, Plaza de la Constitución 1, 37001, Salamanca (España)

* Corresponding author: fj.lopez@igme.es

Palabras Clave: Orden-desorden, Microclina, Solvus coherente, Domo del Tormes. **Key Words:** Order-disorder, Microcline, Coherent solvus, Tormes Dome.

INTRODUCCIÓN

Clásicamente, los feldespatos potásicos presentan polimorfismo de orden-desorden. Existen variantes donde los átomos de Al y Si ocupan posiciones estadísticas fijas y específicas (feldespatos ordenados, como la microclina máxima, que es triclinica), y variantes donde el Al y el Si ocupan posiciones aleatorias (feldespatos desordenados, como la sanidina, que es monoclinica). También existen casos intermedios, como la ortosa (monoclinica), donde el ordenamiento de los átomos de Al en los sitios tetraédricos es solo parcial. Tradicionalmente, se ha asumido que la distribución de los átomos de Al está controlada de manera casi exclusiva por la temperatura y la tasa de enfriamiento. Bajo este paradigma clásico, la microclina máxima representaría un enfriamiento plutónico muy lento, mientras que la sanidina y la ortosa reflejarían enfriamientos rápidos o intermedios, asumiendo que el cristal no dispone de la energía térmica sostenida para superar las barreras de activación. Sin embargo, este modelo puramente térmico a menudo resulta insuficiente para explicar las variaciones estructurales observadas en rocas que han compartido historias de enfriamiento similares. Cada vez hay más evidencias de que el estado de orden-desorden está fuertemente condicionado por factores termodinámicos y cinéticos intrínsecos. Entre ellos destacan la composición química original del feldespato potásico (especialmente su contenido en Na) y el desarrollo subsolidus de microestructuras de exsolución, así como factores extrínsecos como la deformación y la acción catalizadora de fluidos. Este estudio evalúa el peso real de estos controles frente al modelo térmico clásico, analizando el polimorfismo en los feldespatos potásicos de diversas rocas ígneas del domo del Tormes (Salamanca y Zamora).

MÉTODOS

El estado estructural de los feldespatos potásicos fue determinado siguiendo las siguientes técnicas: (i) a partir del ángulo $2V_x$ y la simetría del cristal, utilizando una platina universal de 4 ejes; (ii) a partir del diagrama de Su et al. (1986), para el que son necesarios el ángulo $2V_x$ y el contenido en ortoclasa (%Or) del feldespato potásico; y (iii) difracción de rayos X (DRX) a partir de concentrados minerales y utilizando el método de polvo. Una vez obtenidos los difractogramas, se determinó el índice de triclinicidad (Δ) a partir de las reflexiones 131 y $\bar{1}\bar{3}1$ y las ecuaciones de Goldsmith y Laves (1954). Se llevó a cabo también el refinamiento de la celdilla unidad, que permitió determinar las dimensiones de los ejes a , b y c , los ángulos α , β , y γ , así como el volumen de la celdilla. Estos datos permitieron el cálculo de los parámetros $\sum t_1$, Δt_1 , t_{10} , y t_{1m} a partir de las fórmulas empíricas de Kroll y Ribbe (1987). La composición global de los feldespatos potásicos se obtuvo, primeramente, mediante un proceso de homogeneización (eliminación de pertitas). Para ello se siguió la metodología de Jones et al. (1969), consistente en calentar tacos de roca en un horno mufla a 1050 °C durante 48 horas. Una vez que las pertitas fueron incorporadas al feldespato potásico como una solución sólida homogénea se elaboraron láminas delgadas pulidas a partir de las cuales se analizaron los feldespatos por microsonda electrónica (EPMA).

RESULTADOS

Los feldespatos potásicos en las rocas básicas e intermedias son sistemáticamente monoclinicos, con ángulos $2V_x$ que varían entre 50° y 61°; estos presentan los contenidos en sodio más bajos (10-15% Ab) y los valores más bajos de $\sum t_1$ (0,77-0,87). En cuanto a las granodioritas, su simetría es siempre monoclinica, con ángulos $2V_x$ entre 54° y

70°, un $\sum t_1$ de 0,90 y un contenido en sodio del 16% Ab. Los granitos biotíticos porfídicos muestran una amplia variación en el ángulo $2V_x$ (60°-102°), presentando simetría monoclinica cuando el $2V_x$ es bajo (60°-69°) y simetría triclinica en el resto de los casos. Su contenido en Na varía entre el 12% y el 24% Ab, con valores de $\sum t_1$ entre 0,83 y 0,99. Cabe destacar que, en estos granitos, el estado estructural es más ordenado y el contenido en Na es mayor en las muestras que contienen moscovita, mientras que se observa lo contrario en las muestras sin moscovita. Las facies de granito de dos micas \pm cordierita porfídico presentan cristales que son siempre triclinicos, exhibiendo maclas en enrejado (maclas en tartán), ángulos $2V_x$ entre 80° y 102°, valores de $\sum t_1$ de 0,97 a 1,00 y contenidos bajos en sodio (<10% Ab). Los granitos de dos micas \pm sillimanita porfídicos son triclinicos, con altos ángulos $2V_x$ (84°–102°), valores de $\sum t_1$ entre 0,92 y 1, y contenidos en Na que oscilan entre el 7% y el 20% Ab. Finalmente, los leucogranitos de dos micas equigranulares, que varían de grano fino a grueso, son siempre triclinicos, con ángulos $2V_x$ entre 70° y 96°, un $\sum t_1$ de 0,97 y altos contenidos en sodio (hasta un 23% Ab).

DISCUSIÓN Y COCLUSIONES

Los resultados ponen de manifiesto que, salvo alguna muestra, existe una muy buena correlación entre el contenido en sodio en el feldespato potásico y su estado estructural $\sum t_1$ para la totalidad de los tipos graníticos, lo que sugiere un control composicional sobre la evolución del orden Al–Si. Esta relación se interpreta como el resultado de un enfriamiento subsolidus en condiciones de sistema cerrado, siguiendo un campo de miscibilidad definido por el solvus Or–Ab y bajo condiciones de coherencia microestructural. Las composiciones iniciales más sódicas presentarían una mayor tendencia a la exsolución, lo que conduce al desarrollo de intercrecimientos peritéticos. En el caso de perititas coherentes, la acumulación de tensión elástica (strain), junto con el incremento de la densidad de interfaces y la generación de dislocaciones, produce una elevación local de la energía interna del cristal y una modificación del campo de esfuerzos en la red. Este incremento energético y microestructural favorece la difusión intracristalina del Al dentro del armazón aluminosilicatado, facilitando su redistribución hacia configuraciones de menor energía libre de Gibbs y promoviendo así el reordenamiento Al–Si. Adicionalmente, las composiciones más sódicas tienden a experimentar la desmezcla a temperaturas relativamente más altas dentro del intervalo subsolidus, lo que permite una ventana térmica más amplia para la reorganización estructural. Por el contrario, aquellos feldespatos menos sódicos pueden exsolver a temperaturas más bajas, donde la movilidad atómica es más limitada (menos energía térmica), restringiendo parcialmente la cinética del ordenamiento. La buena correlación obtenida pone de manifiesto, que, en conjunto, el grado de orden observado no se debe a un efecto composicional directo, sino que esa composición controla la historia de exsolución, la evolución de la microestructura peritética y su control sobre la cinética de difusión del Al–Si durante el enfriamiento. El modelo térmico clásico (basado en la tasa de enfriamiento) resulta insuficiente. Aunque explicaría el desorden en los pequeños stocks de rocas básicas e intermedias, falla en el batolito de Sayago: su núcleo (enfriamiento lento) presenta feldespatos ordenados y desordenados, mientras que sus márgenes (enfriamiento rápido) están paradójicamente dominados por microclinas máximas.

En conclusión, un mayor contenido inicial en Na gobierna la exsolución, la cual proporciona el motor microestructural y energético necesario para el ordenamiento Al–Si. En composiciones pobres en Na, este mecanismo no opera, preservando el desorden independientemente del tamaño de la intrusión. Factores extrínsecos, como la deformación o la interacción con fluidos externos, probablemente modifiquen la composición o el estado estructural, rompiendo la correlación identificada en este trabajo para un solvus coherente.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a José María Martín Pozas (DEP) y Miguel López Plaza por haber sido la semilla de este trabajo.

REFERENCIAS

- Goldsmith, J.R., Laves, F. (1954): The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **5**, 1-19.
- Jones, J.B., Nesbitt R.W., Slade, P.G. (1969): The determination of the orthoclase content of homogenized alkali feldspar using the -201 X-ray method. *Min. Mag.*, **37**, 489-496.
- Kroll, H., Ribbe, P.H. (1987): Determining (Al, Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review. *Am. Mineral.*, **72**, 491-506.
- Su, S.C., Ribbe, P.H., Bloss, F.D. (1986): Alkali feldspars: Structural states determined from composition and optic axial angle $2V$. *Am. Mineral.*, **71**, 1285-1296.

Estudio preliminar de residuos industriales como reactivos en sistemas de tratamiento pasivo DAS

Olivia Lozano Soria (1*), Cinta Barba Brioso (1), Adolfo Miras Ruiz (1), Patricia Aparicio Fernández (1), Joaquín Delgado Rodríguez (1)

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

* corresponding author: olozano2@us.es

Palabras Clave: Drenaje ácido de minas, Sulfatos solubles, Epsomita. **Key Words:** DAM, Soluble sulphates, Epsomite.

INTRODUCCIÓN

La gestión de los drenajes ácidos de mina (DAM) en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) representa un desafío crítico debido a las elevadas concentraciones de metales y metaloides, se posiciona como uno de los mayores problemas ambientales en los distritos mineros de sulfuros masivos de la FPI. En este contexto, el sistema de Sustrato Alcalino Disperso (DAS) ha emergido como una posible solución técnica eficaz para tratar lixiviados con alta carga metálica utilizando la dispersión de un reactivo alcalino en una matriz inerte (Rötting et al., 2008), aunque su viabilidad económica se ve comprometida por el coste de los reactivos alcalinos tradicionales. Este estudio evalúa la idoneidad de diversos residuos industriales (RC, Liximag, Inertimag, MCB-100 y Magcal) como alternativas de bajo coste, integrando los principios de la economía circular en la remediación ambiental.

METODOLOGÍA

El éxito de este proceso de remediación reside en la precipitación química y el fraccionamiento de elementos hacia fases minerales sólidas. Sin embargo, la naturaleza de estos precipitados suele ser de baja cristalinidad, lo que dificulta su caracterización y la predicción de su comportamiento a largo plazo. Estudios recientes indican que fases minerales formadas bajo diversas condiciones de pH (principalmente oxihidróxidos-sulfatos de Fe y Al, así como fases carbonatadas) juegan un papel crucial en la retención de metales pesados. Mediante técnicas avanzadas se analizan las paragénesis de las fases sólidas neoformadas para comprender cómo estos nuevos sustratos controlan la retención metálica. Se emplearon columnas de lixiviación a escala de laboratorio saturadas con DAM procedente de la mina Peña de Hierro (Riotinto, Huelva), caracterizado por un pH entre 2 y 3, y una alta carga de sulfatos y metales-metaloides. El sustrato reactivo se configuró mezclando un 12,5% del residuo industrial con virutas de serrín como matriz inerte para asegurar la porosidad del sistema. La evolución del ensayo se monitorizó durante 81 días mediante el seguimiento de parámetros hidroquímicos y cuantificación elemental por ICP-OES/MS. Una vez finalizado, se caracterizaron detalladamente las fases secundarias mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) en los frentes de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los reactivos de partida reveló una composición mineralógica diferenciada. Tras el estudio detallado de datos en estudios previos, se establece que los reactivos analizados presentan alta reactividad e interacción con el AMD. En el caso de RC, compuesto mayoritariamente por calcita (99,3%), demostró ser altamente efectivo al estabilizar el pH en torno a 6,5. Por su parte, Liximag, Inertimag y MCB-100 elevaron el pH a valores próximos a 10, optimizando la inmovilización de metales divalentes, por lo que se determinó que los reactivos RC, Liximag, Inertimag y MCB-100 serían idóneos para el sistema DAS. En contraste, el reactivo Magcal se clasificó como no apto debido a su excesiva alcalinidad (pH 12,5). Atendiendo a criterios de eficiencia geoquímica y viabilidad económica se deberían descartar Magcal y MCB-100 para sistemas de tratamiento pasivo debido a su elevado valor añadido para algunos procesos primarios.

Los reactivos Liximag (M3) constituido por brucita (48,2%) y magnesita (41,9%), e Inertimag (M4) mayoritariamente periclase (48,2%) y magnesita (42%), se consolidan como las alternativas de mayor idoneidad. Tras la interacción de estos materiales con el DAM, se observó una zonación mineralógica marcada por un frente de oxidación ocre

superior de oxihidróxidos de Fe y Al de alta reactividad. Si bien la paragénesis inicial se ajusta a la formación de fases comúnmente reportadas como hidroxisulfatos (grupo alunita-jarosita) (Delgado et al., 2025), los nuevos datos revelan una complejidad mineralógica superior. La elevada actividad del Mg, procedente de la disolución oxidativa del reactivo, promueve una rápida neutralización de la acidez, con la formación de sulfatos hidratados (eflorescencias). La analítica de las soluciones demuestra valores de retención para Fe, Al y Cu superiores al 90%. Por otro lado, el análisis de SEM corroboró que estos agregados inmovilizan metales traza como Zn, probablemente mediante fenómenos de sustitución isomórfica (Lozano et al., 2026). Los ensayos con Inertimag demuestran la interacción del Mg de la periclasa con la consecuente formación de fases minerales sulfatadas del grupo de la melanterita (Fe-Cu-Zn) y otras como la epsomita (Mg) (Fig. 1). Por otro lado, en M3 la disolución de la brucita favorece la sobresaturación local con la aparición de sulfatos solubles como epsomita, hexahidrita, melanterita y coquimbita (identificados por DRX y confirmados por SEM-EDS) que actúan como sumideros temporales de metales divalentes (Mg-Fe-Zn-Cu). En zonas de saturación más profundas, el incremento sostenido de pH y la continua liberación de Mg hacia zonas inferiores, favorece la transición hacia fases carbonatadas altamente hidratadas tras la neutralización primaria, identificándose hidromagnesita, ferromagnesita e hidrocalcita.

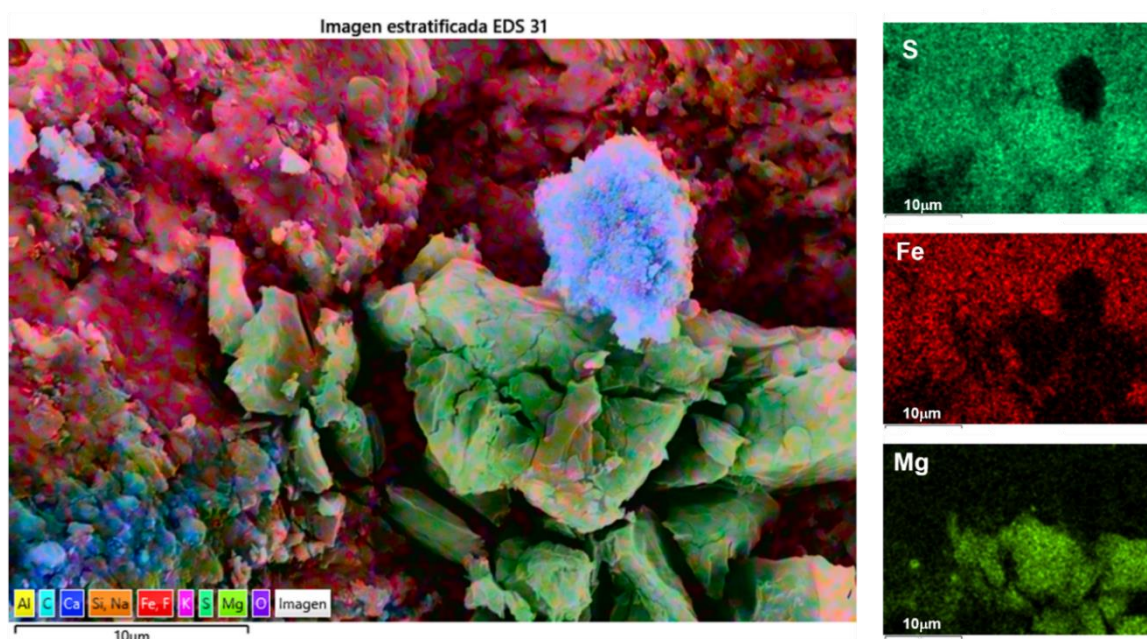


Fig 1. Paragénesis con hidroxisulfatos y agregados de sulfatos solubles tipo epsomita.

CONCLUSIONES

El uso de Liximag e Inertimag como sustratos reactivos en sistemas DAS no solo es técnicamente viable, sino que ofrece una capacidad de neutralización comparable a los reactivos tradicionales de alta pureza, con el valor añadido de reducir los costes operativos e integrando los principios de la economía circular en la remediación ambiental. La formación de oxihidróxidos y sulfatos secundarios demuestra una dinámica geoquímica favorable que promueve la retención metálica prolongada. Este enfoque proporciona una base sólida para el diseño de sistemas de tratamiento multietapa orientados a la recuperación de metales y la gestión sostenible de pasivos mineros en la FPI.

REFERENCIAS

- Delgado, J., Lozano, O., Ayala, D., Martín, D., Barba-Brioso, C. (2025): Geochemistry and Mineralogy of Precipitates from Passive Treatment of Acid Mine Drainage: Implications for Future Management Strategies. *Minerals*, **15**, 1. DOI:10.3390/min15010015.
- Lozano, O., Delgado, J., Barba-Brioso, C. (2026): Evaluación de la adecuación metodológica en la caracterización geoquímica de minerales del grupo Copiapita y Melanterita. *Geogaceta*, en prensa.
- 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**, 1741–1751. DOI: 10.2134/jeq2007.0517.

Vermiculita activada como material antiadhesivo para el control de *Listeria monocytogenes* sin liberación de agentes biocidas

Celia Marcos (1,2,3*), Pedro Álvarez-Lloret (4), Elisa M. Miguélez (1,2,3), Felipe Lombó (1,2,3*)

(1) Dpto. de Biología Funcional, Universidad de Oviedo, 33006, Oviedo (España)

(2) Inst. Univ. de Oncología del Principado de Asturias (IUOPA), Universidad de Oviedo, 33006, Oviedo (España)

(3) Inst. de Investigaciones Sanitarias del Principado de Asturias (ISPA), Universidad de Oviedo, 33006, Oviedo (España)

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

* corresponding authors: cmarcos@uniovi.es, lombofelipe@uniovi.es

Palabras Clave: Vermiculita, Tratamiento con H₂O₂, Movilidad de hierro, Reactividad superficial, Interacción mineral – bacteria. **Key Words:** Vermiculite, H₂O₂ treatment, Iron mobility, Surface reactivity, Mineral-bacteria interaction.

INTRODUCCIÓN

La vermiculita es un filosilicato 2:1 con elevada capacidad de intercambio catiónico y comportamiento expansivo, cuyas propiedades dependen de la composición interlamina y del grado de orden estructural. Estas características controlan su reactividad superficial y su capacidad de interacción con bacterias. Sin embargo, la influencia de la modificación estructural en la adhesión bacteriana frente a la acción bactericida sigue siendo poco clara, especialmente en patógenos como *Listeria monocytogenes*, donde la adhesión constituye el primer paso en la contaminación bacteriana (Holešová et al., 2010; Holešová et al., 2014; Marcos y Rodríguez, 2016; Barabaszová et al., 2019).

OBJETIVOS

Evaluar cómo la composición, estructura y modificación oxidativa de la vermiculita controlan la movilidad iónica y la adhesión de *L. monocytogenes*, discriminando entre efectos bactericidas y mecanismos de interacción superficial.

MÉTODOS

Se estudiaron tres muestras de vermiculita (Uganda: U; China: CHS y CHO), antes y después de tratamientos de esterilización y oxidación con H₂O₂. La caracterización incluyó difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojos (IR-ATR), análisis térmicos (TG/DSC), análisis textural mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) para obtener área superficial específica y tamaño y distribución de poros, y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La interacción con *L. monocytogenes* se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía confocal (CLSM), junto con ensayos de difusión en agar.

RESULTADOS

La vermiculita U mostró mayor pureza estructural (bajo K₂O, alta pérdida de masa), mientras que CHS y CHO presentaron mayor heterogeneidad y movilidad de cationes (Na, K, Ca, Fe). No se observó actividad antimicrobiana por difusión en agar. Sin embargo, CLSM evidenció adhesión en muestras no tratadas (CHO > CHS > U), relacionada con la composición y microestructura superficial. Tras la oxidación con H₂O₂, se produjo una supresión de la adhesión bacteriana sin reducción de viabilidad celular, indicando un mecanismo no biocida (Fig. 1).

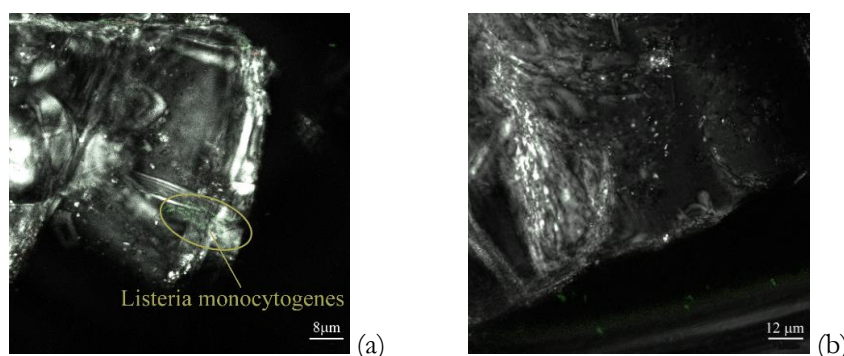


Fig 1. Imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de barrido láser (CLSM) de *Listeria monocytogenes* en contacto con vermiculita sin tratar y tratada con H_2O_2 . Ejemplo, muestra de Uganda sin tratar (a) y tratada con H_2O_2 (b). La fluorescencia verde indica células viables teñidas con SYTO9.

CONCLUSIONES

La modificación oxidativa de la vermiculita permite generar superficies reactivas capaces de inhibir la adhesión bacteriana sin liberación de agentes biocidas (Fig. 2). Este comportamiento sugiere su potencial como material pasivo para el control microbiológico en entornos agrícolas y alimentarios.

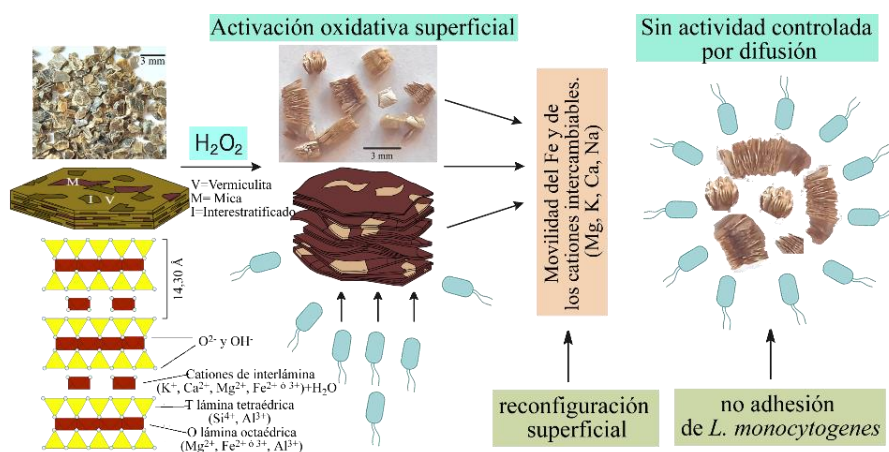


Fig 2. Esquema conceptual de la activación oxidativa de la vermiculita mediante H_2O_2 y su efecto en la reconfiguración superficial, movilidad catiónica y supresión de la adhesión de *Listeria monocytogenes* sin actividad antimicrobiana por difusión.

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación de España (MICIU), AGL2021-127812OB-I00 y PID2024-161146OB-C22; Agencia Estatal de Investigación (AEI) y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER, UE), MICIU/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, UE. Servicios Científico-Técnicos de la Univ. Oviedo y Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Univ. de Granada.

REFERENCIAS

- Barabaszová, K., Holešová, S., Šulcová, K., Hundáková, M., Thomasová, B. (2019): Effects of Ultrasound on Zinc Oxide/Vermiculite/Chlorhexidine Nanocomposite Preparation and Their Antibacterial Activity. *Nanomaterials*, **9**, 1309.
- Holešová, S., Valásková, M., Plevová, E., Pazdziora, E., Matejová, K. (2010): Preparation of novel organovermiculites with antibacterial activity using chlorhexidine diacetate. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **342**, 593-7.
- , Stembírek, J., Bartošová, L., Pražanová, G., Valásková, M., Samlíková, M., Pazdziora, E. (2014): Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of the in vivo test of harmlessness of vermiculite. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, **42**, 466.
- Marcos, C., Rodríguez, I. (2016): Structural modifications and interlayer behavior of vermiculite. *Clay Miner.*, **51**, 501–511.

Caracterización mineralógica del dique de granito porfídico de Bustarviejo (Madrid, España)

Carlos Martínez Delgado (1*), Lucía Porras García-Arroyo (1), Rubén Rojas Maganto (1), Mauro Ledesma Llorente (1), Chang Liu (1), María Sol Lopez De Andrés (2)

(1) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Unidad de técnicas Geológicas y CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: carmar36@ucm.es

Palabras Clave: Métodos de análisis mineralógicos, XRD, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía, Microscopio Petrográfico, SEM. **Key Words:** Mineralogical Analysis Methods, XRD, X-ray Fluorescence, Microscopy, Petrographic microscope, SEM.

INTRODUCCIÓN

El dique de granito porfídico localizado en el término municipal de Bustarviejo se enmarca en un batolito varisco de tipo I y S en el Sistema Central (Orejana et al., 2020). Este batolito está afectado por múltiples intrusiones de diques, debido al paso de un régimen anorogénico durante el Pérmico (Orejana et al., 2023) (Fig. 1A). La muestra se obtuvo cerca de la rotonda en la M-631 al SE de Bustarviejo.

Este dique se encuentra atravesando litologías graníticas, tales como, leucogranitos, granitos biotíticos y adamellitas equigranulares entre Bustarviejo y Valdemanco, extendiéndose hacia el Sur (Fig. 1A). El objetivo de este estudio es el análisis mineralógico de la muestra recogida.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se ha realizado la caracterización mineralógica de la muestra mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía óptica y electrónica (MOT, MOR, SEM-EDX).

Los equipos utilizados y las condiciones de análisis fueron: difractómetro BRUKER D8 ADVANCE con radiación $K\alpha$ de Cu, detector de estado sólido Sol-X con rendija de 0,1 mm, rendijas de divergencia fija de 1 mm y de antidispersión fija de 1 mm. Los diagramas de difracción de polvo desorientado de la muestra molida ($<53 \mu\text{m}$) se han obtenido en un intervalo angular de 2 a $65^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 1 s. El análisis mineralógico y la determinación de las proporciones de cada fase cristalina se han obtenido siguiendo el método de Chung (1975). Para FRX se ha utilizado un espectrómetro BRUKER S2 RANGER con radiación Pd (permite determinar elementos comprendidos entre el C y el U. Las muestras secas se prepararon como pastillas prensadas, utilizando 9,2 g de muestra molida ($<125 \mu\text{m}$) y 0,8 g de cera. Para la MOT y MOR se ha utilizado un microscopio óptico de luz transmitida y reflejada, marca ZEISS PRIMOTECH con objetivos de 5X, 10X y 20X. Para el SEM se ha utilizado un microscopio TESCAN VEGA4 (alto/bajo vacío) operando a 20 kV con catodoluminiscencia a color y dos detectores de EDX Bruker (20 y 60v mm^2). La lámina de la muestra se ha recubierto de grafito (evaporador Cressington 108 carbón/A) para lograr una conductividad eléctrica adecuada para el haz de electrones.

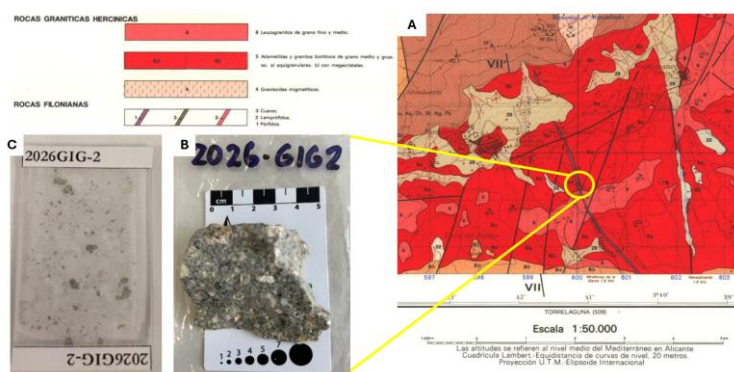


Fig 1. A. Localización de la muestra en recorte de mapa geológico 1:50.000, Hoja 484, Buitrago del Lozoya. B. Muestra de mano del porfido granítico. C. Imagen de la lámina delgada utilizada en este trabajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los minerales identificados mediante DRX han sido: cuarzo (01-085-0796), filossilicatos (01-076-0668), plagioclasa anortítica (01-075-1587) y feldespato potásico (01-076-0830) en una proporción 8, 25, 32 y 35 %, respectivamente. El análisis químico de muestra total realizado mediante FRX se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico mediante FRX de la muestra GIG-02.

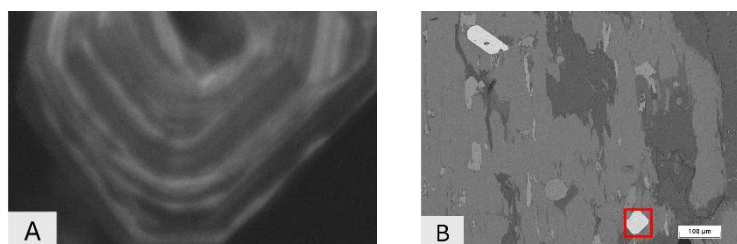
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	MnO	ZrO ₂	SrO	LOI
69.10	15.0	5.43	2.80	1.81	1.53	1.27	0.38	0.36	0.14	0.09	0.03	0.03	0.01	2.39

El granito estudiado tiene un carácter félsico, confirmado por los altos valores de SiO₂ (69,10 %) y Al₂O₃ (15,00 %). El porcentaje de K₂O (5,43 %) justifica la abundancia de feldespato potásico y micas, mientras que los contenidos en CaO (1,27 %) y Na₂O (1,53 %) se asocian a la plagioclasa identificada mediante DRX. Los valores de Fe₂O₃ (2,80 %) y MgO (1,81 %) proceden de la biotita y clorita de la matriz. El porcentaje de LOI (2,39 %) es una evidencia de la alteración hidrotermal (sericitización y cloritización) observada mediante microscopía óptica. Por último, la presencia de P₂O₅ (0,36 %) y ZrO₂ (0,03 %) en el análisis químico sugieren, como minerales accesorios, apatito y circón, que son confirmados mediante SEM-EDX.

El estudio de la lámina transparente-pulida mediante microscopio petrográfico y metalográfico, ha permitido la identificación de cuarzo, feldespato potásico (alterado a sericita) y plagioclasa como minerales mayoritarios, biotita (parcial y totalmente cloritizada) como minoritario y galena como mineral accesorio.

La composición química de los minerales se obtuvo mediante SEM-EDX, identificándose cuarzo, circón, apatito, rutilo y clorita. La aparición de circones permitió la utilización del detector de catodoluminiscencia (CL) para la observación de su zonado (Fig. 2).

Fig 2. A: Detalle de la imagen del circón con detector de CL a 5000X. B: Micrografía de una zona de la lámina delgada. Imagen de BSE a 350X, el recuadro rojo señala el circón de la imagen A.



CONCLUSIONES

El estudio del granito porfídico con las diferentes técnicas ha permitido la observación directa de microcristales de circón y su zonado, la elevada alteración mineral de cristales feldespáticos y de biotita, y la caracterización de minerales no observables por microscopía como el apatito o el propio circón.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a la profesora de Técnicas de Identificación y Caracterización Mineral de la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM, Sol López Andrés. Los análisis fueron elaborados en la Unidad de Técnicas Geológicas del CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la UCM. Agradecemos a los técnicos de la Unidad de Técnicas Geológicas por su apoyo y asesoramiento.

REFERENCIAS

- Orejana, D., Villaseca, C., Kristoffersen, M. (2020): Geochemistry and geochronology of mafic rocks from the Spanish Central System: Constraints on the mantle evolution beneath central Spain. *Geosci. Front.*, **11**, 1651-1667.
- , García-Rodríguez, M., Ignacio, C., Ruiz-Molina, S. (2023): Noble and base metal geochemistry of late- to post-orogenic mafic dykes from central Spain. *Mineral. Petrol.*, **118**, 71-88.
- Chung, F.H. (1975): Quantitative interpretation of X-Ray diffraction patterns. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J. Appl. Crystallogr.*, **8** (1), 17-19.

Caracterización de depósitos secundarios de chimeneas de calcinación (Mazarrón, Murcia)

Iker Martínez-del-Pozo (1*), Inmaculada Ferri-Moreno (1), Xabier Arroyo (2), Paula Hernández-Prieto (2), Raquel Herrera Espada (3), Alba Martínez-Coronado (3), Mari Luz García-Lorenzo (1), José María Esbrí (1)

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

(2) Unidad de Técnicas Geológicas, CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueología, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(3) Departamento de Geología, Física y Química inorgánica. Área de Geodinámica interna, Campus de Móstoles, Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Madrid, (España)

* corresponding author: ikerma01@ucm.es

Palabras Clave: Depósitos secundarios, Sulfatos, Chimeneas, Azufre. **Key Words:** Secondary deposits, Sulphate, Chimney, Sulphur.

INTRODUCCIÓN

La mina de Mazarrón fue una explotación de Pb-Zn-Ag que estuvo activa desde tiempos romanos hasta el siglo XX. Los minerales de interés como la galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂), pirita (FeS₂) y esfalerita (ZnS) tienen como origen el complejo volcánico del Campo de Cartagena, situado geológicamente en el Complejo Alpujárride de la Cordillera Bética. Estos sulfuros eran calcinados con el objetivo de eliminar el azufre y preparar la mena para la fundición y extracción del metal de interés. Estos procesos de calcinación eran llevados a cabo en chimeneas donde se producía la evacuación de los gases originados (SO₂, CO₂ y vapores metálicos). Estos eran transportados hacia los conductos de las chimeneas, movilizandopartículas, vapores metálicos y compuestos sulfurados. El enfriamiento progresivo y la condensación daban lugar a la precipitación de fases secundarias (sulfatos y minerales de la arcilla) y a la acumulación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como Pb, Zn, As y Hg, además de otros residuos de la combustión como el hollín. Es por ello, que el estudio de estos depósitos secundarios permite obtener información sobre las emisiones metalúrgicas asociadas a la calcinación de sulfuros metálicos.

MÉTODOS

Se han recogido seis muestras de depósitos secundarios del interior de dos chimeneas de la mina de Mazarrón (Murcia): tres de la parte inferior y tres de la superior (Fig. 1). Se ha extraído la parte superficial y oscura de cada muestra con el fin de evitar el material de construcción de la chimenea y, posteriormente, han sido molidas y tamizadas a 53 micras. El análisis del contenido elemental total se ha realizado con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X (pFRX) Hitachi X-Met8000 Expert, la mineralogía mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo Bruker D8 Advance y los grupos funcionales mediante Infrarrojo por Transformada de Fourier portátil (pFTIR) con los métodos DRIFT y ATR, utilizando un equipo FTIR portátil Agilent 4300. Tanto para los análisis de pFRX como pFTIR se han realizado 3 réplicas. La combinación de estas técnicas analíticas permite obtener una caracterización completa de las muestras estudiadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición geoquímica de los depósitos secundarios de las chimeneas está dominada principalmente por S (32,1%) y Ca (10,6%), seguido de Si (4,6 %), Al (2,0 %), Mg (1,9 %) y Fe (0,82 %). En cuanto a los elementos traza, la concentración más elevada es de Sr con un promedio de 1110 mg kg⁻¹, seguido de Ti (590 mg kg⁻¹), Mn (565 mg kg⁻¹), Pb (414 mg kg⁻¹), Zn (319 mg kg⁻¹) y As (269 mg kg⁻¹). Se observa un incremento en las concentraciones del S, Sr y Hg desde las muestras inferiores hacia las muestras recogidas en la zona superior de las dos chimeneas. Sin embargo, el Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, V, Cr, Cu, Zn, As, Se y Rb presentan una tendencia de disminución a lo largo del recorrido de estas.

La mineralogía de estos depósitos está compuesta principalmente por sulfatos como yeso y anhidrita, donde también se identifica boussingaultita ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$) y bassanita (CaSO_4), esta última de forma aislada en una de las chimeneas. El porcentaje de los minerales de los grupos de arcillas son abundantes y tienden a disminuir chimenea arriba, como en el caso de la boussingaultita y la bassanita, al contrario que los contenidos de yeso y anhidrita.

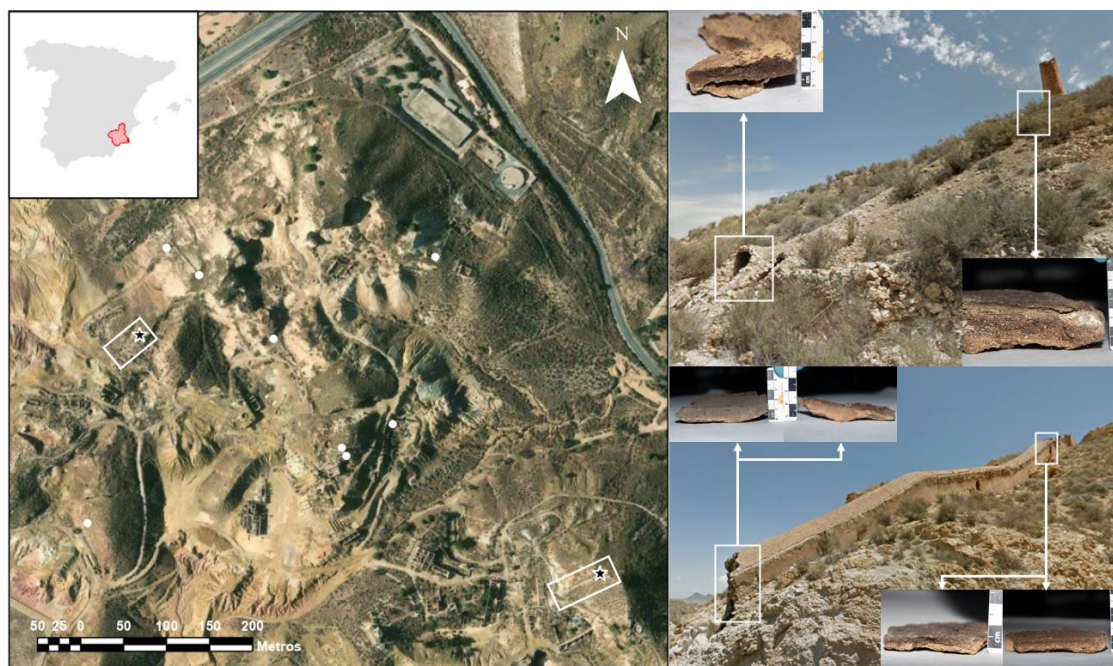


Fig 1. Imagen satélite de la mina abandonada de Mazarrón (Murcia) e imágenes de las chimeneas del estudio con las muestras de extraídas de las mismas. Se señala con una estrella y un rectángulo las chimeneas estudiadas, junto a otras chimeneas de la mina en círculos blancos.

Se identifican también cuarzo y feldespatos, junto con chabasita ($\text{Mg}_{5.036}\text{Fe}_{4.964}\text{Al}_{2.724}(\text{Si}_{2.7}\text{Al}_{2.3}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$, mineral del grupo de las zeolitas, en una de las chimeneas. Estas fases se confirman con los espectros de pFTIR-ATR, con picos elevados en 1116 cm^{-1} y $670\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ de SO_4^{2-} y O-S-O correspondientes a los sulfatos, junto a posibles solapamientos de carbonatos y silicatos secundarios. Se identifica una banda entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ de O-H, asociada al agua estructural de los sulfatos y los minerales de la arcilla. En el entorno de $2915\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, se observa una banda de C-H junto a otra de $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ de C=C de carbono aromático, probablemente correspondiente a hollín y mostrando picos más intensos en las muestras de las zonas inferiores. Por último, la zona de $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ se reconocen picos de carbonatos y picos de sulfatos débiles (Pozo-Antonio et al., 2022; Jiménez-Desmond y Pozo-Antonio, 2025). En este proceso de calcinación donde se elimina principalmente el azufre de la mena, la corriente de humo deposita en los niveles inferiores hollín, minerales de la arcilla y sulfatos que pueden inmovilizar EPTs. En el proceso de enfriamiento de la corriente ascendente, la cantidad de sulfatos aumenta con un enriquecimiento de elementos volátiles como Sr y Hg.

CONCLUSIONES

Las chimeneas de calcinación de Mazarrón (Murcia) son estructuras mineras complejas que no solo actúan como sistemas de evacuación de gases, sino también como lugar donde se acumulan diferentes fases minerales secundarias y fases carbonosas. Estos depósitos, compuestos por una fracción carbonosa de combustión, fases sulfatadas y minerales de la arcilla, retienen EPTs, transformando las chimeneas en un registro de las emisiones metalúrgicas de la mina.

REFERENCIAS

- Pozo-Antonio, J.S., Cardell, C., Comité, V., Fermo, P. (2022): Characterization of black crust developed on historic stones with diverse mineralogy under different air quality environments. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29**, 29438-29454.
- Jiménez-Desmond, D., Pozo-Antonio, J.S. (2025): Fourier transformation infrared (FTIR) database of historical pigments: a comparison between ATR-FTIR and DRIFT modalities. *Appl. Sci.*, **15**, 3941.

Formación temprana de recubrimientos silíceos en calcarenitas expuestas en distintos contextos climáticos

Javier Martínez-Martínez (1*), Berta Ordóñez-Casado (1), Eduardo Molina-Piernas (2), Anna Echeverría (3), Sky Vías-Varela (1), Miguel Gómez-Heras (4)

(1) Instituto Geológico y Minero de España, 28760 Tres Cantos (Madrid, España)

(2) Universidad de Cádiz, 11519 Puerto Real (Cádiz, España)

(3) Andorra Recerca + Innovació, AD600 Sant Julià de Lòria (Andorra)

(4) Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid (España)

* corresponding author: javier.martinez@igme.es

Palabras Clave: Alteración superficial, Recubrimiento silíceo, SEM, Bateig, Piedra de Novelda. **Key Words:** Surface weathering, Si-rich coating, SEM, Bateig, Novelda stone.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos superficiales en materiales pétreos constituyen un elemento clave en los procesos de alteración y conservación del patrimonio construido. Estos pueden clasificarse en función de su composición y origen en diferentes tipos, incluyendo costras sulfatadas, películas de polvo, recubrimientos ricos en metales o recubrimientos silíceos (Sanjurjo Sánchez et al., 2008). En particular, los recubrimientos ricos en sílice (Si-rich coatings) han sido descritos tanto en contextos naturales como antrópicos, asociados a procesos de alteración superficial, deposición atmosférica y, en algunos casos, actividad microbiana (Sanjurjo Sánchez et al., 2008).

Diversos estudios han señalado que estos recubrimientos pueden formarse mediante la interacción entre soluciones acuosas y materiales minerales, dando lugar a geles de sílice que posteriormente se transforman en fases amorfas tipo ópalo (Aftabi y Atapour, 2018). También se ha propuesto que la sílice puede mobilizarse por disolución incongruente de minerales y redepositarse en superficie, incluso en escalas temporales relativamente cortas (Chemtob y Rossman, 2014).

A pesar de estos avances, la formación de recubrimientos silíceos sobre sustratos carbonatados en condiciones ambientales reales y en escalas temporales cortas sigue siendo poco documentada, estando la mayoría de los trabajos disponibles contextualizados en largos periodos de exposición (siglos a milenios). Este trabajo aborda esta cuestión mediante un experimento de exposición controlada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó una calcarenita comercial (piedra Bateig o piedra de Novelda), ampliamente utilizada en patrimonio a escala nacional a partir del siglo XIX. Se trata de una roca carbonatada porosa que contiene, además de calcita, fases menores silicatadas, incluyendo cuarzo euhedrales y fracciones arcillosas.

Se preparó una batería de ocho muestras que fueron expuestas durante dos años en dos emplazamientos urbanos con condiciones climáticas contrastadas: Puerto Real (Cádiz; clima mediterráneo costero) y Santa Coloma (Andorra; clima de montaña). En cada localización, las muestras se orientaron según los cuatro puntos cardinales (N, S, E, O). Tras el periodo de exposición, las muestras fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido y analizadas mediante espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) en los Laboratorios del IGME.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En ambos emplazamientos se ha observado la formación de recubrimientos de naturaleza silícea en un periodo de tiempo muy corto (2 años). Este resultado es coherente con los modelos de silicificación superficial de baja energía propuestos para ambientes naturales y antrópicos (Sanjurjo Sánchez et al., 2008; Aftabi y Atapour, 2018). Sin

embargo, aportan una nueva perspectiva puesto que el recubrimiento no se desarrolla sobre rocas de base silíceas (e.g., granitos, basaltos) ni en climas exclusivamente desérticos o áridos (e.g., Andorra).

Los recubrimientos estudiados presentan dos morfologías principales (Fig. 1): (a) películas continuas; (b) estructuras esféricas de 5–10 µm, frecuentemente asociadas a cristales euhedrales de cuarzo de la roca. La distribución de estos recubrimientos está controlada por la orientación de exposición. En Andorra se identifica este recubrimiento en todas las orientaciones excepto la norte. El mayor desarrollo se alcanza en la orientación oeste, en la que se observa además precipitación de calcita (agregados radiales) sobre el recubrimiento silíceo (Fig. 1). En esta orientación se identificó puntualmente una estructura orgánica con crecimiento arborescente de calcita asociado. Por el contrario, en Cádiz se desarrolla preferentemente en la cara sur (con crecimiento asociado también a sulfato cálcico), y en menor medida en el oeste (limitado a estructuras esféricas sobre superficies de cuarzo). Además de estos recubrimientos silíceos, en las superficies de roca expuestas se reconocen otras partículas tales como: barita, yeso/anhidrita, halita y óxidos/hidróxidos de Fe y Ti en Cádiz (especialmente en la cara norte), y óxidos/hidróxidos de Fe, Ti, Ti-Cr y arcillas en Andorra (mayor concentración en la cara este).

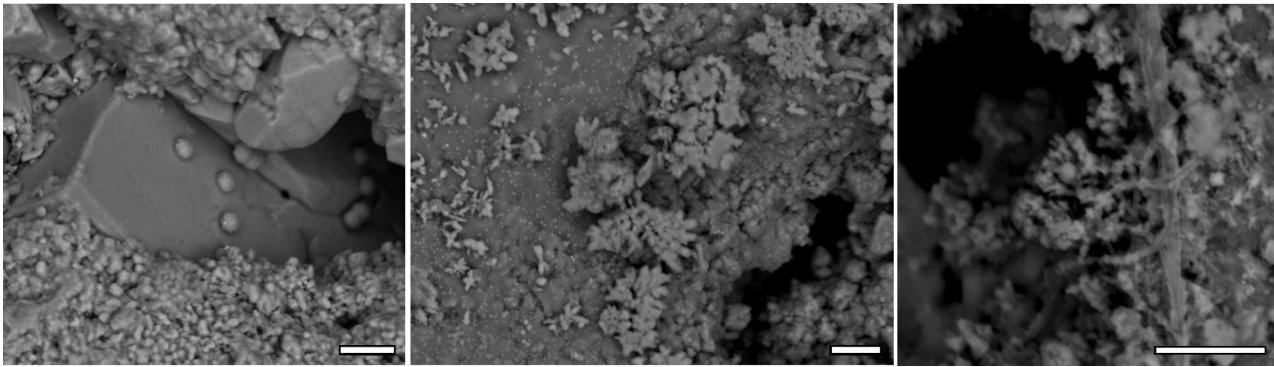


Fig 1. Fotomicrografías de SEM mostrando estructuras esféricas de sílice (izquierda), agregados de calcita sobre recubrimiento silíceo (centro) y estructuras arborescentes de calcita asociadas a estructuras orgánicas (derecha). Escala: 10 µm.

La dependencia clara con la orientación sugiere un fuerte control de factores microambientales, como la frecuencia de humectación–secado, la insolación, la incidencia de lluvia dirigida y el aporte de aerosoles. La similitud morfológica de los recubrimientos en dos climas tan distintos apunta a mecanismos comunes, posiblemente relacionados con la interacción entre agua meteórica y componentes silicatados presentes tanto en la roca (cuarzo, arcillas) como en el polvo atmosférico, sin poder descartar la influencia de procesos biogeoquímicos, como ya ha sido sugerido por Sanjurjo Sánchez et al. (2008).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los proyectos de I+D+i PID2020-116896RB-C21 y PID2020-116896RB-C22, financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España) y del proyecto TEC Heritage-CM (TEC-2024/TEC-39), financiado por la Comunidad de Madrid.

REFERENCIAS

- Aftabi, A., Atapour, H. (2018): A new record of silica-rich coating on carbonate substrates in southeast-central Iran. *Sediment. Geol.*, **372**, 64–74.
- Chemtob, S.M., Rossman, G.R. (2014): Timescales and mechanisms of formation of amorphous silica coatings on fresh basalts at Kilauea Volcano, Hawaii. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **286**, 41–54.
- Sanjurjo Sánchez, J., Vidal Romani, J.R., Fernández Mosquera, D., Alves, C.A. (2008): Study of origin and composition of coatings in a monument built with granitic rocks. *X-Ray Spectrom.*, **37**, 346–354.

Análisis multimétodo (petrográfico, mineralógico e isotópico) de mármoles blancos del foro romano de *Segobriga* (Cuenca): implicaciones para su procedencia

Javier Martínez-Martínez (1*), Ramón Jiménez-Martínez (2), Javier Luengo (2), Rosario Cebrián (3)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME-CSIC), 28760, Tres Cantos (Madrid, España)

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

(3) Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: javier.martinez@igme.es

Palabras Clave: Arqueometría, Petrografía, Mineralogía, Isótopos, Catodoluminiscencia, Procedencia de mármoles. **Key**

Words: Archaeometry, Petrography, Mineralogy, Isotopes, Cathodoluminescence, Marble provenance.

INTRODUCCIÓN

La determinación de la procedencia de mármoles blancos en contextos arqueológicos constituye una herramienta fundamental para reconstruir circuitos de abastecimiento y dinámicas constructivas en época romana. La elevada homogeneidad composicional de estos materiales y el solapamiento de sus características entre distintas áreas extractivas a lo largo de todo el Mediterráneo hacen necesario el empleo de enfoques arqueométricos integrados. En este trabajo se analizan cuatro muestras de mármol blanco procedentes del foro de *Segobriga* con el objetivo de establecer su procedencia mediante la combinación de datos petrográficos, mineralógicos e isotópicos y su comparación con bases de datos de referencia.

METODOLOGÍA

Se ha aplicado un protocolo multimétodo que integra microscopía óptica petrográfica, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDS, catodoluminiscencia, difracción y fluorescencia de rayos X y análisis isotópico de carbono y oxígeno ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) mediante espectrometría de masas. Los resultados obtenidos se han comparado con bases de datos publicadas para mármoles antiguos del ámbito mediterráneo.

RESULTADOS

El estudio multimétodo realizado pone de manifiesto una elevada homogeneidad composicional entre las muestras. No obstante, la integración de los datos texturales, mineralógicos e isotópicos permite diferenciar dos grupos. Desde el punto de vista petrográfico, las muestras BASIL22, CURIA13 y PSUR16 presentan fábricas granoblásticas poligonales, con texturas en mosaico bien desarrolladas, tamaños de grano medio entre 0,25 y 0,45 mm y uniones triples próximas a 120° , indicativas de un elevado grado de reajuste textural y predominio de recristalización estática. La deformación es débil y no se observa orientación preferente significativa. Por el contrario, BASIL27 muestra un tamaño de grano más fino (AGS 0,10–0,20 mm), con textura heteroblástica, foliación incipiente, bandeado y desarrollo incompleto de uniones triples, reflejando recristalización dinámica asociada a deformación localizada. Las observaciones en microscopio electrónico confirman la presencia de asociaciones minerales accesorias diferenciadas. Mientras que BASIL22, CURIA13 y PSUR16 presentan combinaciones de cuarzo, feldespatos, apatito, titanita y, localmente, dolomita, la muestra BASIL27 se caracteriza por la presencia de pirita, plagioclasa y rutilo, junto con apatito y zircón.

La catodoluminiscencia muestra luminiscencia naranja heterogénea en todas las muestras, si bien en BASIL27 se reconoce una distribución más compleja, asociada a bandeado y variaciones composicionales, coherente con su mayor grado de deformación.

Los análisis isotópicos refuerzan esta diferenciación. BASIL22, CURIA13 y PSUR16 presentan valores muy homogéneos ($\delta^{13}\text{C} \approx 1,38\text{--}1,63\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} \approx -5,77$ a $-6,32\text{‰}$), mientras que BASIL27 muestra una señal claramente distinta, especialmente en $\delta^{18}\text{O}$ ($-1,80\text{‰}$), indicando condiciones de formación o evolución diferentes.

DISCUSIÓN

La comparación con bases de datos de referencia (Savin et al., 2024) permite proponer una alta compatibilidad isotópica de BASIL22, CURIA13 y PSUR16 con los mármoles del anticlinal de Estremoz, una compatibilidad moderada con Pentelikon y marginal con Dokymeion. Sin embargo, la integración de criterios petrográficos y mineralógicos permite discriminar entre estas opciones. En el caso de Dokymeion, aunque existe cierto solapamiento isotópico, el tamaño de grano descrito es generalmente superior al observado, y la ausencia de clorita (mineral accesorio característico del mármol de Dokymeion) en las muestras analizadas descarta razonablemente esta procedencia. Respecto a los mármoles pentélicos, aunque el tamaño de grano es compatible, su mineralogía accesorio típica (mica, clorita y epidota; Antonelli y Lazzarini, 2015; Prochaska y Attanasio, 2022) no ha sido identificada mediante SEM ni DRX. Por el contrario, los mármoles del anticlinal de Estremoz muestran una elevada coherencia con las muestras BASIL22, CURIA13 y PSUR16 en términos de tamaño de grano, textura y mineralogía (Lapuente, 1995), incluyendo la posible presencia de dolomita como fase accesorio. Esta compatibilidad es especialmente significativa con las áreas de Pardais y Vila Viçosa.

En cuanto a BASIL27, sus valores isotópicos indican alta compatibilidad con Carrara e Hymettos, y marginal con Paros. La procedencia de Paros puede descartarse por su mayor tamaño de cristal, mientras que la ausencia de mica (Hymettos) y de serpentina y anfíboles (Paros) no apoya estas asignaciones (Antonelli y Lazzarini, 2015). Por el contrario, la asociación mineral identificada en BASIL27 (pirita, plagioclasa, rutilo) es coherente con la descrita para Carrara (Prochaska y Attanasio, 2022). Asimismo, la luminiscencia naranja observada concuerda con la descrita para los mármoles de Carrara, frente a la luminiscencia azul típica de Hymettos (Mrozek-Wysocka, 2014). Desde el punto de vista textural, BASIL27 no presenta el aspecto clásico de los mármoles de Carrara; sin embargo, la existencia de facies deformadas con foliación y bandeado ha sido ampliamente documentada (Molli et al., 2000), lo que permite mantener esta asignación.

La convergencia de los datos isotópicos, petrográficos y mineralógicos permite proponer como procedencia más probable el anticlinal de Estremoz (especialmente las áreas de Pardais y Vila Viçosa) para BASIL22, CURIA13 y PSUR16, y el distrito de Carrara para BASIL27.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PID2022-137051NB-I00 (PI: R. Cebrián) y PID2020-116896RB-C21 (PI: J. Martínez-Martínez) financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER, EU.

REFERENCIAS

- Antonelli, F., Lazzarini, L. (2015): An updated petrographic and isotopic reference database for white marbles used in Antiquity. *Rend. Lincei*, **26**, 399–413.
- Lapuente, P. (1995): Mineralogical, petrographical and geochemical characterization of white marbles from Hispania. in “The study of marble and other stones used in antiquity”, Y., Maniatis, N., Herz, Y., Basiakos, eds. Archetype publications, London, 151-160.
- Molli, G., Conti, P., Giorgetti, G., Meccheri, M., Oesterling, N. (2000): Microfabric study on the deformational and thermal history of the Alpi Apuane marbles (Carrara marbles), Italy. *J. Structural Geol.*, **22**: 1809-1825.
- Mrozek-Wysocka, M. (2014): Ancient marbles: provenance determination by archaeometric study. in “Geosciences in Archaeometry”, D. Michalska, M. Szczepaniak, eds. UNI-DRUK, Poznan (Polonia), 91-118.
- Prochaska, W., Attanasio, D. (2022): The challenge of a successful discrimination of ancient marbles (part III): A databank for Aphrodisias, Carrara, Dokymeion, Hymettos, Parian and Pentelikon. *J. Archaeol. Sci. Rep.*, **45**: 103582.
- Savin, M.C., Gutiérrez García-M, A., García-Entero, V., Lapuente, P. (2024): Identificación de mármoles blancos, grises y blancos y grises empleados en la decoración de la arquitectura de Complutum. *CuPAUAM*, **50**, 203–221.

Revisión pictórica de inclusiones en minerales en una colección docente de gemología

Daniela Meléndez (1*), Andrea Velasco (1), Ana M^a Custodio (1), Luis Diego Onetiu (1), Elisa Cuevas (1), Alba Alonso (1), Rafael Serrano (1), Nuria Sánchez-Pastor (2), Carlos Pimentel (2)

(1) Agrupación estudiantil madrileña de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM-MAD)

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

* corresponding author: danmel02@ucm.es

Palabras Clave: Gemas, Mineralogía, Docencia. **Key Words:** Gems, Mineralogy, Teaching.

INTRODUCCIÓN

Desde tiempos prehistóricos, algunos minerales, rocas, vidrios y fragmentos biológicos han cautivado el interés de los seres humanos y se han utilizado como adorno personal, como elemento decorativo o como moneda de cambios, por mencionar solo algunos usos. Dichos elementos entran dentro del campo de estudio de la gemología, una ciencia que, actualmente, sigue despertando el interés de diversos grupos de profesionales (p. ej., geólogos, joyeros, lapidarios...), así como de aficionados a la mineralogía en general, o a las gemas, en particular. Dentro de la gemología, las inclusiones que aparecen en los minerales son de gran utilidad para los gemólogos ya que pueden ayudar, p. ej., a determinar el tipo de mineral, si es natural o sintético, o su procedencia. En el aspecto docente, las inclusiones son útiles también para ayudar a los estudiantes a utilizar con propiedad las lupas binoculares, a estudiar con detalle las piezas proporcionadas y a determinar el tipo de pieza asignada. Para poder enseñar este apartado concreto de la gemología se requiere de un gran número de fotografías de las inclusiones presentes en diferentes minerales, que permitan a los estudiantes conocerlas en detalle, para aplicar, posteriormente, dicho conocimiento en el reconocimiento práctico de las inclusiones. Aunque hay grandes trabajos publicados sobre inclusiones en gemas (véanse los trabajos de Gübelin y Koivula (1992, 2006, 2010)), no hay trabajos publicados que ayuden a los estudiantes de gemología a iniciarse en la identificación de inclusiones.

Una revisión pictórica de las inclusiones presentes en las gemas más comunes sería un buen punto de partida para guiar al estudiantado. Las revisiones pictóricas, conocidas en la literatura científica como *pictorial review*, son un tipo de publicación muy extendida en medicina (Peh y Ng, 2010), con usos esporádicos en otras disciplinas científicas, incluida la geología (Bicknell y Pates, 2020; Rehman et al., 2017). Son publicaciones que se caracterizan por tener un enfoque muy didáctico, un gran número de fotografías, muy poco texto y un reducido número de referencias. Las fotografías mostradas en esta revisión se obtuvieron de muestras pertenecientes a la Colección de Gemología de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. En este trabajo, pretendemos sentar las bases para una futura revisión pictórica más detallada sobre inclusiones en minerales con interés gemológico.

CUARZO

Desde un punto de vista didáctico, las inclusiones presentes en los cuarzos son muy útiles e interesantes. Los minerales que pueden aparecer como inclusiones en el cuarzo son muy variados, como la pirolusita (Fig. 1A), la pirita (Fig. 1B), la turmalina (Fig. 1C), el rutilo o el hematites, por mencionar solo algunos. Esta gran variedad de inclusiones, así como la transparencia del cuarzo, permiten a los estudiantes familiarizarse con el estudio de las inclusiones, así como aprender a identificar correctamente muchos tipos de inclusiones que pueden aparecer en otras gemas.

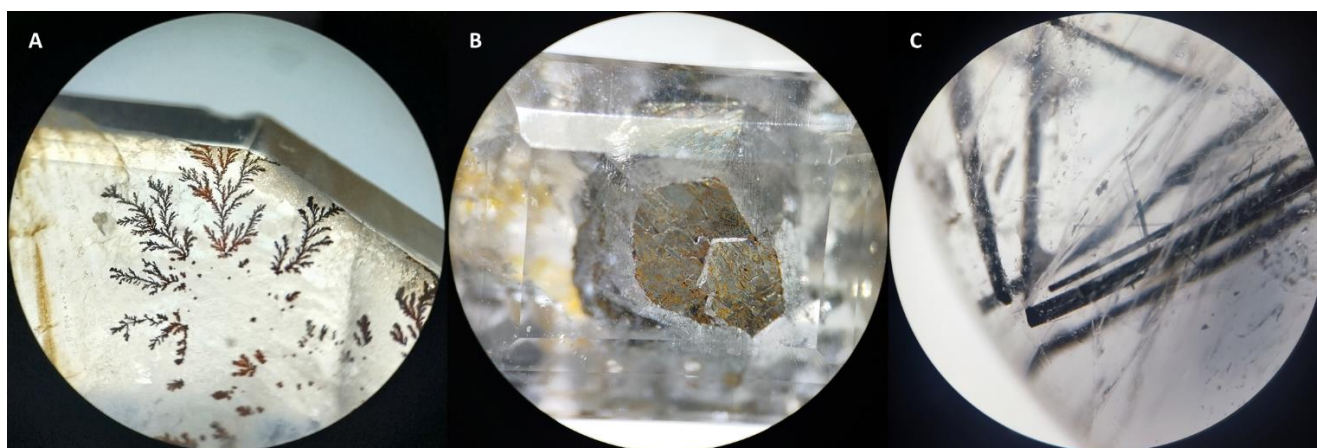


Fig 1. Inclusiones características en cuarzo. A) Dendritas de *pirrolusita* (20 aumentos), B) *Piritoedro* (20 aumentos), C) *Turmalinas*, variedad *chorlo* (20 aumentos).

ESMERALDAS Y GEMAS SINTÉTICAS

La esmeralda es una de las piedras preciosas más valoradas y puede presentar diferentes tipos de inclusiones, p.ej., grafito (Fig. 2A), rutilo (Fig. 2B) o pirita. Identificar correctamente las inclusiones presentes en las esmeraldas puede ayudar a identificar la procedencia de dichas piezas. Además, en gemología es importante distinguir entre gemas naturales y gemas sintéticas. Uno de los principales signos característicos, que permiten distinguir a las gemas sintéticas, es la presencia de burbujas esféricas dentro de la muestra (Fig. 2C), algo que no presentan las gemas naturales, cuyas inclusiones (de gas o líquido) tienen morfologías irregulares o cristalinas, los denominados cristales negativos. Una revisión pictórica útil para los estudiantes de gemología debe contener, por lo tanto, una colección de fotografías con diferentes tipos de inclusiones (de gas o líquido) que les permita aprender a discernir entre gemas naturales y sintéticas.

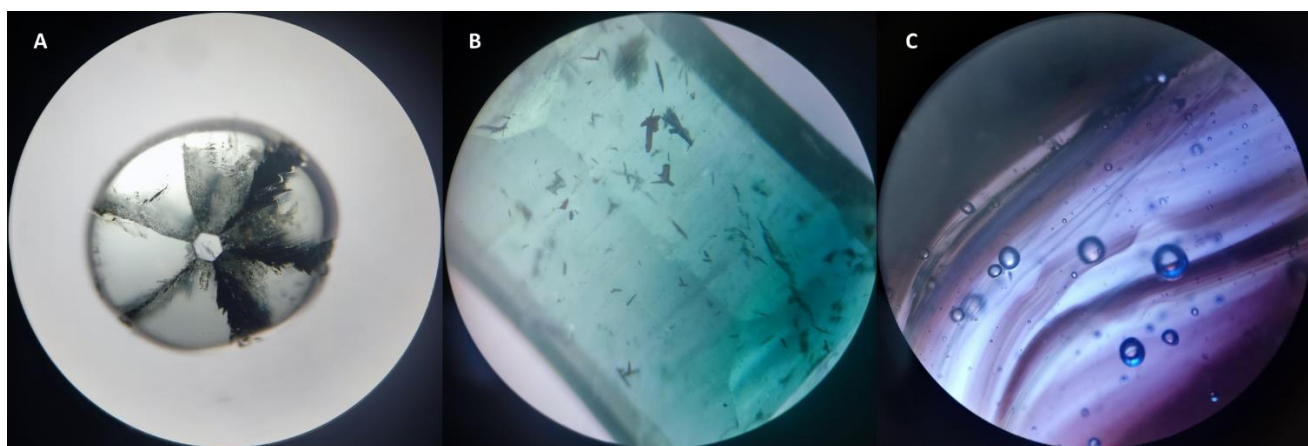


Fig 2. A) *Esmeralda trapiche* con inclusiones de grafito. B) *Esmeralda* con inclusiones de rutilo. C) *Vidrio imitación ágata* con burbujas esféricas.

REFERENCIAS

- Bicknell, R.D.C., Pates, S. (2020): Pictorial Atlas of Fossil and Extant Horseshoe Crabs, With Focus on Xiphosurida. *Front. Earth Sci.*, **8**, 98. DOI: 10.3389/feart.2020.00098.
- Gübelin, E.J., Koivula, J.I. (1992): Photoatlas of inclusions in gemstones, 2nd ed., ABC Edition, Zurich.
- , — (2006): Photoatlas of inclusions in gemstones. Vol. 2. Opinio, Basel.
- , — (2010): Photoatlas of inclusions in gemstones. Vol. 3. Opinio Publishers, Basel.
- Peh, W.C.G., Ng, K.H. (2010): Writing a pictorial essay. *Singapore Med. J.*, **51**, 186–189.
- Rehman H.U., Jan M.Q., Khan T., Yamamoto H., Kaneko Y. (2017): Varieties of the Himalayan eclogites: A pictorial review of textural and petrological features. *Isl. Arc*, **26**, e12209. DOI: 10.1111/iar.12209.

Primera evidencia de un yacimiento de tipo MVT enriquecido en Co en la Cordillera Costera Catalana

Izan Membrive-Zurita (1*), Irene Bermúdez-García (1), David Medina-Munuera (1), Alejandro Martín (1), Roc Puig-Hernández (1), Eloi Guerrero (1), Mercè Corbella (1), Isaac Corral (1), Dídac Navarro-Ciurana (1)

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

* corresponding author: izan.membrive@autonoma.cat

Palabras Clave: MVT, Cobalto, Cordillera Costera Catalana. **Key Words:** MVT, Cobalt, Catalan Coastal Ranges.

INTRODUCCIÓN

La Cordillera Costera Catalana (CCC) alberga numerosos yacimientos minerales asociados a rocas metamórficas e ígneas de edad paleozoica. En el macizo del Montseny-Guilleries (NE de la CCC), las mineralizaciones muestran una notable diversidad de tipología (Ayora et al., 1990), que incluyen depósitos de skarn (p. ej., la mina de Gualba) y filones hidrotermales de F-Zn-Pb (p. ej., las minas de Osor). En este contexto, la zona de Sant Julià de Llor-Bonmatí, situada en Les Guilleries, alberga mineralizaciones de Pb-(Zn) explotadas entre los siglos XVII y XX para la obtención de plomo. A pesar de esta prolongada historia minera, desarrollada principalmente en las minas Carlota, Democracia y Sant Julià de Llor, la naturaleza de estas mineralizaciones permanece pobremente definida (Guerrero, 2016). Por ello, el presente estudio aborda los yacimientos de Sant Julià de Llor-Bonmatí a partir de datos y muestras de Guerrero (2016), con el objetivo de refinar su mineralogía y la secuencia paragenética previamente propuesta.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El macizo de Les Guilleries está compuesto principalmente por rocas metasedimentarias cámbrico-ordovícicas y ortogneises afectados por un magmatismo Varisco generalizado. El macizo está controlado por fallas normales de dirección NE-SO, que lo dividen en tres dominios (Martínez et al., 2008): i) el bloque de Osor, caracterizado por metapelitas de alto grado con sillimanita, con intercalaciones de metapsamitas, rocas calcosilicatadas y anfibolitas; ii) el bloque de Susqueda, que presenta un metamorfismo de grado medio con andalucita y cordierita; y iii) el bloque de Sant Martí Sacalm, el de menor grado metamórfico, que está formado por rocas metavolcánicas y metasedimentarias. Los complejos intrusivos están compuestos por dioritas cuarcíferas, dioritas y gabros con hornblenda de ~323 Ma, granitos de ~305-284 Ma, granitoides porfídicos de ~284 Ma y lamprófidos de 262-265 Ma (Martínez et al., 2008; Mellado et al., 2022). La circulación de fluidos hidrotermales dio lugar a la formación de yacimientos minerales epigenéticos principalmente en el bloque de Osor, aunque en el bloque de Susqueda también se encuentran mineralizaciones relevantes, como las de Sant Julià de Llor-Bonmatí.

MATERIALES Y METODOS

Se dispone de más de 90 muestras de zonas mineralizadas y de rocas encajantes en el área de Sant Julià de Llor-Bonmatí, así como de 20 láminas delgadas representativas para su estudio mineralógico mediante microscopía de luz transmitida y reflejada. Ciertas láminas delgadas presentan tinciones con rojo de alizarina-S y ferrocianuro-K para discriminar entre calcita y dolomita. Además, se disponen de datos de microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS: Zeiss EVO MA). Tanto las muestras de mano como las láminas delgadas y datos de SEM-EDS empleadas en este estudio fueron obtenidas por Guerrero (2016).

MINERALOGÍA

Los yacimientos Carlota, Democracia y Sant Julià de Llor presentan una mineralización dominada por galena, y en menor medida, por esfalerita. En afloramiento se reconocen brechas y fracturas rellenas de calcita y vetas de cuarzo que cortan la mineralización. La roca de caja está formada por mármoles dolomitizados, en los que se reconocen distintos tipos de dolomita: planar-s reemplazante (P-ReD), planar-e sacarosa (SuD), no planar reemplazante (Np-

ReD) y dolomita barroca (SaD). La P-ReD corresponde a un mosaico equigranular de cristales subhedrales de grano medio (75-125 μm), que muestran aspecto turbio en luz polarizada plana (PPL) y extinción ondulante en luz polarizada cruzada (XPL). La SuD está formada por cristales romboédricos inequigranulares de grano grueso (250 μm -1 mm), que muestra zonación y extinción recta en XPL. La Np-ReD es difícil de distinguir macroscópicamente de la SuD, pero al microscopio aparece como cristales anhedrales (50-100 μm) que reemplazan parcialmente a esta (Fig. 1A). La SaD presenta cristales equigranulares de grano muy grueso (1-3 mm), con caras curvas, zonación y extinción ondulante en XPL, además de porosidad ocupada por calcita tardía.

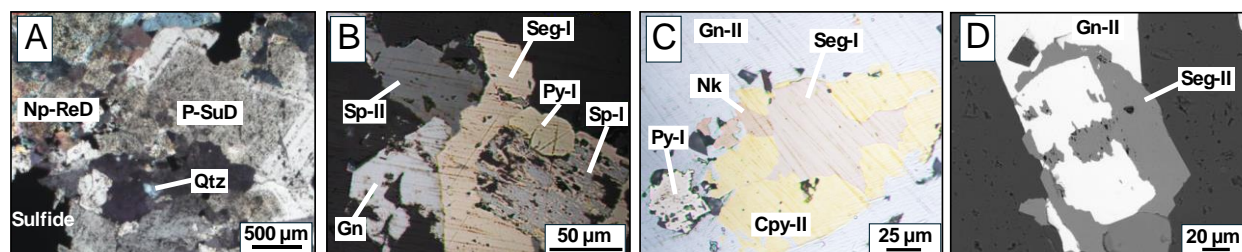


Fig 1. Mineralogía del yacimiento de Sant Julià de Llor-Bonmatí (Guerrero, 2016). (A) Microfotografía en luz transmitida (LT) de sulfuros que reemplazan dolomitas no planares (Np-ReD) y de tipo saddle (SaD). (B) Microfotografía en luz reflejada (LR) de esfalerita (Sp) reemplazada por siegenita (Seg) y pirita (Py); también se observan cristales de esfalerita y galena (Gn). (C) Microfotografía en LR de pirita, calcopirita (Cpy) y siegenita incluidos en galena. (D) Imagen de SEM de galena reemplazada por siegenita. -I: fase temprana; -II: fase tardía.

La mineralización metálica está dominada por galena, y también contiene esfalerita, pirita, calcopirita, niquelina y sulfuros de Co. Los análisis SEM-EDS sugieren que las fases de Co corresponden a siegenita (CoNi_2S_4). El evento más temprano está representado por esfalerita y calcopirita, que son reemplazadas por galena, niquelina (<25 μm) y siegenita (50-100 μm): esta última con inclusiones de pirita (Fig. 1B). Una segunda generación de calcopirita reemplaza los cristales de niquelina y siegenita (50-75 μm ; Fig. 1C), y una fase tardía de galena se sobrepone a los sulfuros previos. Posteriormente, cristales de pirita tardía precipitan en fracturas que cortan las fases anteriores. Finalmente, se reconoce una última generación de siegenita (<50 μm) que reemplaza la galena tardía (Fig. 1D).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Tal y como sugirió Guerrero (2016), las múltiples generaciones de dolomita, junto con las texturas de reemplazamiento y la mineralización de sulfuros de Pb-Zn de los depósitos de Sant Julià de Llor-Bonmatí, concuerdan con un sistema de tipo Mississippi Valley (MVT). Sin embargo, este depósito se diferencia de la mayoría de los MVTs de la península Ibérica, ya que: i) la mineralización se desarrolla en mármoles en lugar de en carbonatos sedimentarios y ii) presenta un enriquecimiento en Cu-Ni-Co, constituyendo el primer depósito tipo MVT enriquecido en Co documentado en la CCC. Este hallazgo sugiere una firma metalogenética inusual en la CCC, con posible relevancia económica, dada la creciente demanda de Co en el contexto de la actual transición energética. Cabe señalar que se han descrito depósitos de tipo MVT enriquecidos en Co en la zona de Viburnum Trend (Missouri, Estados Unidos; Shelton et al., 2020), uno de los distritos de MVT más relevantes a escala mundial. Las similitudes que presentan Viburnum Trend y Sant Julià de Llor-Bonmatí pone de relieve el potencial de las CCC para la exploración de materias primas críticas, en particular de Co.

REFERENCIAS

- Ayora, C., Soler, A., Melgarejo, J.C. (1990): The Hercynian ore deposits from the Catalanian Coastal Ranges. *Acta Geol. Hisp.*, **25**, 65–73.
- Guerreo, E. (2016): Las mineralizaciones de Pb-Ba del área de Sant Julià de Llor (Macizo de les Guilleries, Cataluña). Trabajo Final de Máster, Universitat Autònoma de Barcelona, 27 pp.
- Martínez, F.J., Reche, J., Iriondo, A. (2008): U-Pb Shrimp-RG zircon ages of Variscan igneous rocks from the Guilleries massif (NE Iberia pre-Mesozoic basement). Geological implications. *C. R. Geosci.*, **340**, 223–232.
- Mellado, E., Corbella, M., Kylander-Clark, A. (2022): Allanite in Variscan Post-Collisional Lamprophyre Dykes from Les Guilleries (NE Iberia) as a Part of Rare Earth Elements Recycling in Collisional Orogens. *Minerals*, **12**, 954.
- Shelton, K.L., Cavender, B.D., Perry, L.E., Schiffbauer, J.D. Appold, M.S., Burstein, I., Fike, D.A. (2020): Stable isotope and fluid inclusion studies of early Zn-Cu-(Ni-Co)-rich ores, lower ore zone of Brushy Creek mine, Viburnum Trend MVT district, Missouri, U.S.A.: Products of multiple sulfur sources and metal-specific fluids. *Ore Geol. Rev.*, **118**, 103358.

Crecimiento epitaxial de jarosita sobre barita como resultado de la lixiviación ácida

Juan Morales (1*), José Manuel Astilleros (2,3), Carlos Pérez Garrido (2,3), Juan Carlos Fernández-Caliani (4), Lurdes Fernández-Díaz (2,3)

(1) Departamento de Geología. Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

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

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

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, 21071, Huelva, (España)

* corresponding author: juan.morales@usal.es

Palabras Clave: Jarosita, Barita, Epitaxia, Lixiviación. **Key Words:** Jarosite, Barite, Epitaxy, Leaching process.

INTRODUCCIÓN

La jarosita es un subgrupo de sulfatos de hierro hidratados, pertenecientes al grupo de la alunita, que se encuentran comúnmente en ambientes ácidos y ricos en sulfato, como lagos salinos o sistemas hipógenos, así como en residuos mineros y en zonas de procesamiento hidrometalúrgico (Crabbe et al., 2015; Cogram, 2018). Uno de los extremos de la serie es la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), aunque es relativamente habitual encontrar una amplia sustitución del potasio por cationes como NH_4^+ , Ag^+ , Na^+ y Pb^{2+} , dando lugar a amoniojarosita, argentojarosita, natrojarosita y plumbojarosita, respectivamente. Esta capacidad de sustitución isomórfica implica que los minerales de jarosita pueden actuar como sumideros, inmovilizando elementos potencialmente tóxicos (As, Cr, Cu, Pb, Cd) o reservorio de elementos estratégicos (Ni, Ti, Li, Bi, Co, Mn, W o REE). La existencia en el entorno de minerales con una estructura similar a la de la jarosita podría favorecer la formación orientada de este mineral sobre el sustrato (epitaxia). Para analizar la relación cristalográfica y coherencia de estos sobrecrecimientos, la técnica de *rocking curves* podría dar información sobre la frecuencia de las orientaciones preferentes. Esta técnica de DRX permite evaluar la calidad cristalina en determinadas orientaciones cristalográficas y hacer un barrido en Phi y Chi para poder sumar las señales y obtener figuras de polos (Vaudin et al., 1998). Para ello, se fija el detector en una reflexión de Bragg específica y se hace oscilar ligeramente (*rocking*) el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra alrededor de dicha orientación, midiendo la intensidad difractada en función del ángulo. Un pico estrecho indica un cristal bien ordenado y con baja mosaicidad, mientras que uno ancho revela defectos, tensiones estructurales o desalineación. En este trabajo se analiza la relación cristalográfica que existe entre la barita (BaSO_4) presente en residuos mineros y el sobrecrecimiento de jarosita, evaluando la coherencia en la interfase mediante *rocking curves*.

METODOLOGÍA

Para estudiar la cristalización orientada de jarosita sobre barita, se llevaron a cabo experimentos de interacción entre superficies cristalinas de barita y una solución procedente de la lixiviación generada a partir de los residuos mineros de la Faja Pirítica Ibérica. Los lixiviados se obtuvieron mediante agitación mecánica de una suspensión residuo-agua (1:10) durante 24 h. El pH de las soluciones antes de iniciar el proceso de interacción fue aproximadamente 1,5. Tras un proceso de filtración, estas soluciones ácidas se pusieron en contacto con fragmentos de barita recién exfoliados, orientando los cristales según su morfología macroscópica (Hartman y Strom, 1986). Los experimentos se mantuvieron en frascos cerrados a una temperatura constante de 55°C durante 15 días. Una vez extraídos, los cristales de barita presentaban una costra de color anaranjado, cuya naturaleza fue analizada e identificada mediante DRX de polvo (Bruker D8 Advance). La caracterización morfológica y química de las muestras se realizó mediante SEM-EDS, operando a 20 kV (JEOL JSM-IT500). Para estudiar en detalle la relación epitaxial entre la barita y la jarosita se llevó a cabo un análisis de *rocking curves* con un PANalytical X'Pert PRO MRD. Para la orientación de barita se escogió la ficha PDF2 00-24-1035 (a : 7.1565Å, b : 8.8811Å, c : 5.4541Å) mientras que para la jarosita se escogió la ficha PDF2- 01-071-1777 (a : 7.315Å, b : 7.315Å, c : 17.224Å).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis mediante DRX y SEM-EDS confirmó el crecimiento de jarosita con una marcada orientación preferente sobre la superficie de barita (Fig. 1). Las figuras de polos generadas a partir de las *rocking curves* para las caras (003), (012) y (101) de jarosita, con respecto a la cara (100) del sustrato de barita, muestran una fuerte correlación textural, que corrobora la epitaxia. Los desajustes estructurales calculados para las orientaciones observadas oscilan entre 2 y 6%. Estos valores son suficientemente reducidos para permitir un crecimiento epitaxial coherente. Estos resultados sugieren que la barita actúa como un agente nucleante, favoreciendo la cristalización de jarosita procedente de los lixiviados de los residuos mineros.

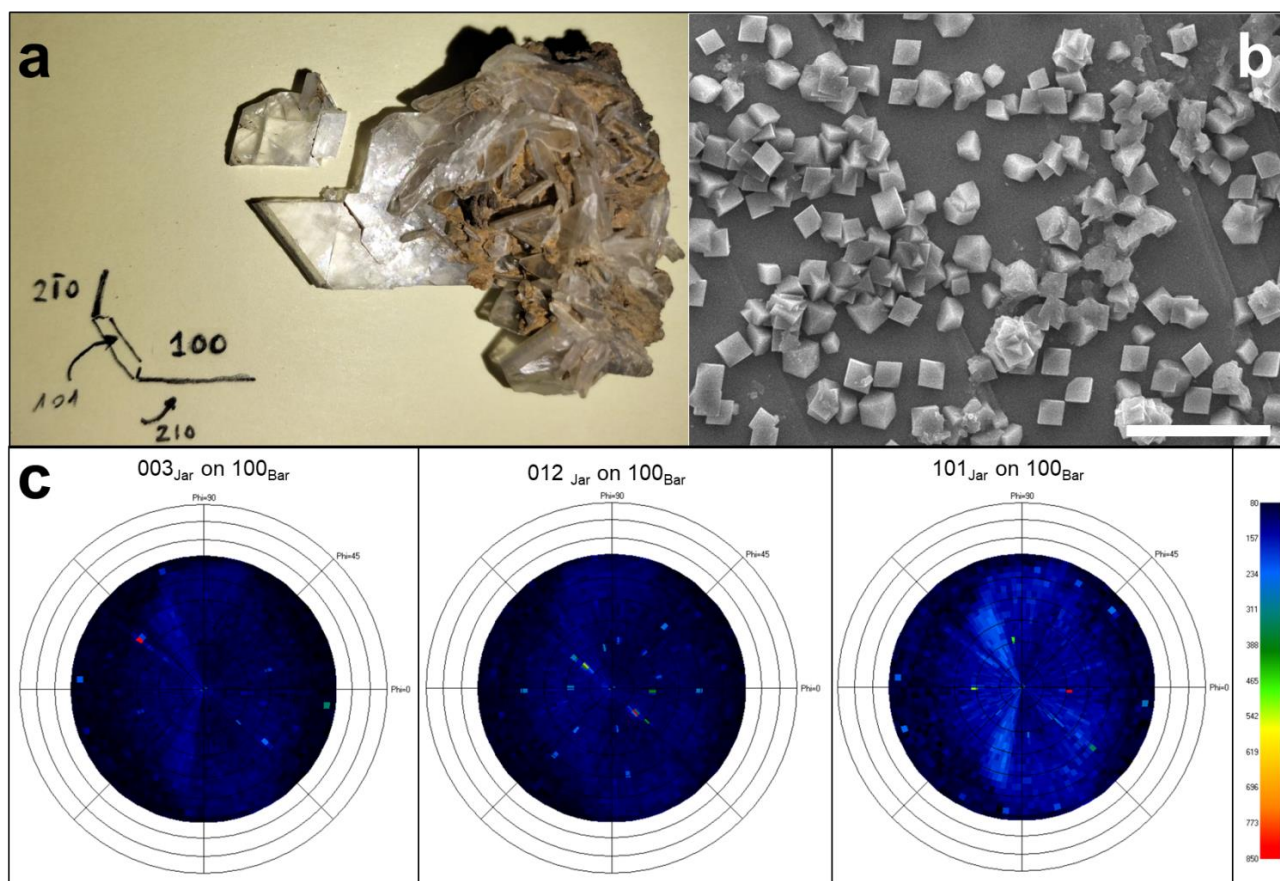


Fig 1. a) Cristal de barita natural orientado (PDF2 00-24-1035), exfoliado antes de los experimentos de interacción. b) Imagen de SEM en la que se puede observar orientaciones preferentes de jarosita. c) Resultados de *rocking curves* que demuestran el alineamiento cristalográfico con las cristales de jarosita respecto al sustrato de barita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el trabajo del personal de los Servicios Generales de la Universidad de Salamanca (NUCLEUS, Preparación de Rocas, Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica), y la Universidad Complutense de Madrid (CAI Difracción de Rayos X).

REFERENCIAS

- Cogram, P. (2018): Jarosite. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier.
- Crabbe, H., Fernandez, N., Jones, F. (2015): Crystallization of jarosite in the presence of amino acids. *J. Cryst. Growth.*, **416**, 28-33.
- Hartman, P., Strom, C.S. (1989): Structural morphology of crystals with the barite (BaSO_4) structure: a revision and extension. *J. Cryst. Growth.*, **97**, 502-512.
- Vaudin, M.D., Rupich, M.W., Jowett, M., Riley Jr, G.N., Bingert, J.F. (1998): A method for crystallographic texture investigations using standard x-ray equipment. *J. Mater. Res.*, **13**(10), 2910-2919. DOI: 10.1557/JMR.1998.0398.

Evolución mineralógica de recubrimientos de residuos radiactivos confinados en medio arcilloso

Ana Nicolás del Peral (1*), Mercedes Regadío García (1), Jaime Cuevas Rodríguez (1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

* corresponding author: ana.nicolas@estudiante.uam.es

Palabras Clave: Residuos radiactivos, Envejecimiento de morteros. **Key Words:** Radioactive waste, Mortar aging.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la gestión de residuos radiactivos se fundamenta en su actividad y vida media. Generalmente se utiliza el almacenamiento en superficie, o subsuperficie, para residuos con periodo de semidesintegración de unos 30 años (baja y media actividad) y repositorios geológicos profundos para los de vida más larga (alta actividad) (Garamszeghy y Eng, 2021). Para su aislamiento se emplea un sistema de múltiples barreras: fisicoquímicas, de ingeniería y geológicas. Los materiales cementantes son fundamentales en las barreras de ingeniería ya que actúan como matrices de inmovilización en los contenedores y sellados de estos residuos, además de proporcionar soporte estructural, baja permeabilidad y un entorno alcalino que limita la migración de radionucleidos a largo plazo. Estas barreras deben ser capaces de mantener sus propiedades de aislamiento durante siglos para garantizar la seguridad de las instalaciones, protegiendo así la salud y el medioambiente. Por ello, estudios recientes investigan la degradación de estos materiales mediante experimentos en laboratorios subterráneos reales y simulaciones de laboratorio (Tyupina et al., 2023). El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las posibles transformaciones y la degradación de morteros de cemento para su uso como recubrimiento de residuos radiactivos confinados con coberturas arcillosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para analizar el envejecimiento de mortero no reforzado, se ha caracterizado una muestra expuesta a condiciones reales de enterramiento durante un periodo de 10 años en Villar de Cañas (Cuenca). El mortero estudiado (CEM II, compuesto por cemento con cenizas volantes) fue enterrado en dicha ubicación al haber sido designado como emplazamiento del Almacenamiento Temporal Centralizado (ENRESA, 2015), proyecto aprobado en 2011 aunque posteriormente cancelado. Durante el periodo de exposición, las muestras permanecieron en contacto con un sustrato arcilloso bajo condiciones hidrogeoquímicas de carácter salino, por la presencia de sulfatos magnésicos. La mineralogía se estudió por Difracción de Rayos X (DRX, barrido θ -2 θ de 30 ° a 70 °, Cu α , 40 kV y 40 mA, incrementos de 2 ° y 2 s/incremento) tanto en la zona exterior de la muestra (5 mm de grosor) como en la zona interior, tras moler y tamizar a <0,125 mm. Se utilizó el software BGMN-Profex para la cuantificación mediante el método de refinamiento Rietveld, incluyendo ZnO como patrón cristalino interno con el objeto de cuantificar amorfos (Doebelin y Kleeberg, 2015). Además, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), se hizo un análisis elemental, haciendo filas de varios puntos, desde la zona en contacto con el exterior hacia la zona más interna (muestra encapsulada en resina, pulida y metalizada con 15 nm de Au). Los materiales empleados en este trabajo han sido preparados en colaboración con CIEMAT (M^a Jesús Turrero) y IET-CC CSIC (M^a Cruz Alonso). Co-funded by the European Union under Grant Agreement n° 101166718. EURAD2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mortero analizado consta de distintas fases minerales, principalmente: cuarzo, portlandita, calcita magnesiana, moscovita, etringita y ortoclasa (Fig. 1 y Tabla 1). La parte exterior, más afectada por la exposición que la interior, presenta mayor cantidad de calcita a la vez que se reducen la portlandita, la calcita magnesiana y el gel CSH (silicato cálcico hidratado, no detectado en la muestra exterior). Éstos son signos de carbonatación externa, estabilización de calcita magnesiana y descalcificación del CSH (Wang et al., 2023), de forma que se puede percibir envejecimiento superficial a raíz de la interacción fisicoquímica con el entorno. Paralelamente, se observa una pérdida de cristalinidad reflejada en un ligero aumento de la fase amorfa por la interacción del suelo arcilloso y con las sales

disueltas de SO_4^{2-} y Mg^{2+} (Wang et al., 2023). Además, el aumento de fases como la moscovita y ortoclasa en la parte exterior concuerda con la presencia de restos del sustrato natural circundante en la muestra analizada.

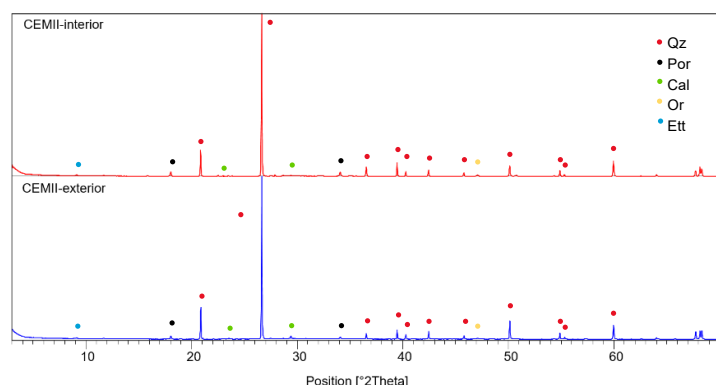


Fig 1. DRX de la parte interior y exterior del mortero.
Qz: cuarzo, Por: portlandita, Cal: calcita, Or: ortoclasa, Ett: etringita.

FASE	Interior (%)	Exterior (%)
Cuarzo	73,0	68,7
Calcita-Magnesiana	3,5	1,4
Portlandita	3,3	1,9
Moscovita	3,4	9,5
Etringita	2,6	2,6
Ortoclasa	1,4	2,1
Brownmillerita	1,3	0,7
Plagioclasa	0,9	0,4
Alita	0,7	<0,1
Calcita	0,3	1,1
CSH	0,1	<0,1
Amorfos	8,7	11,2

Tabla 1. Cuantificación de la parte interior y exterior del mortero por refinamiento Rietveld ($\chi^2 < 2,5$).

Los perfiles de SEM-EDX muestran la evolución de los distintos elementos frente a la distancia hacia el interior de la muestra (Fig. 2). El porcentaje de Ca y Si de la matriz cementante se mantiene constante, indicando un mortero estable, aunque con las transformaciones en las fases cristalinas señaladas anteriormente. El ligero aumento de Al, Fe y Mg hasta aproximadamente 2,5 mm hacia el interior podría indicar cierto grado de infiltración y precipitación de minerales de arcilla en los poros de la matriz.

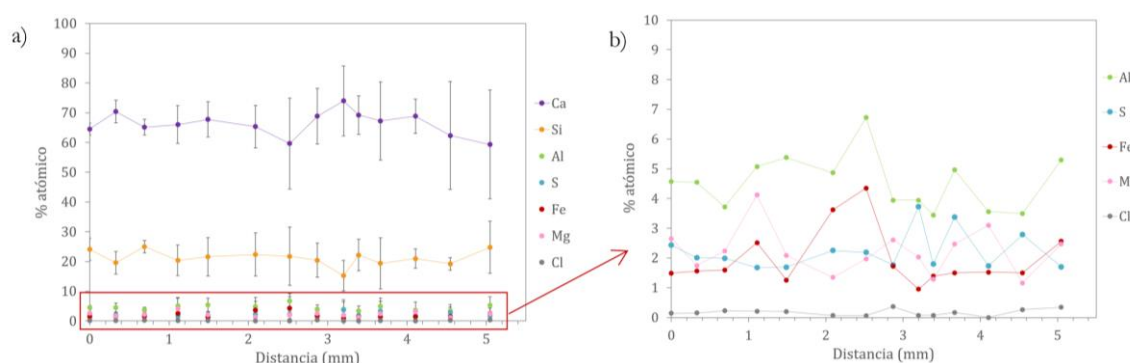


Fig 2. Evolución del % atómico desde la zona de contacto exterior (0) hacia el interior del mortero (SEM-EDX). a) Elementos mayoritarios (medias por fila y desviaciones estándar), b) Elementos minoritarios (desviación estándar entre 0,2 y 4 % atómico, se omiten por claridad).

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el mortero CEM II experimenta envejecimiento superficial tras su enterramiento prolongado, evidenciado por las variaciones en su mineralogía. Sin embargo, la degradación se limita a la zona externa más en contacto con el entorno sin afectar de forma significativa al interior del mortero estudiado.

REFERENCIAS

- Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015): Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. J. Appl. Crystallogr., **48**, 1573-1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685
- Enresa (2015): El Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC). Estratos, **101**, 68 p.
- Garamszeghy, M., Eng, P. (2021): Disposal of Low-and Intermediate-Level Waste: International experience. Nuclear Waste Management Organization, 74 p.
- Tyupina, E.A., Kozlov, P.P., Krupskaya, V.V. (2023): Application of cement-based materials as a component of an engineered barrier system at geological disposal facilities for radioactive waste: a review. Energies, **16**(2), 605. DOI: 10.3390/en16020605.
- Wang, D., Zhang, Y., Li, Z., Shi, J., Liu, Z., Wu, M., Liu, C., Chen, Y., Liu, G., Yang, Y., Pang, B. (2023): Degradation of mortar fully buried in saline soil containing sodium sulfate or magnesium sulfate. Constr. Build. Mat., **369**, 130620. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130620.

Síntesis directa de wollastonita-2M partiendo de ceniza de cáscara de arroz y caliza, y caracterización del producto obtenido

Daniela Novembre (1) , Domingo Gimeno (2*) , Lucia Marinangeli (1), Anna Chiara Tangari (1), Gianluigi Rosatelli (1), Michele Ciulla (3), Pietro di Profio (3) , Mario Luigi Rainone (1), Monia Calista (1)

(1) Dipartimento di Scienze. Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, 66013, Chieti (Italia)

(2) Dept. Mineralogía, Petrología i Geología Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(3) Dipartimento di Farmacia. Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, Chieti (Italia)

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

Palabras Clave: Calcinación, Reacción al estado sólido, Espectroscopía IR y Raman, Métodos de difracción de rayos X. **Key Words:** Calcination, Powders solid state reaction, IR and RAMAN Spectroscopy, X-ray diffraction methods.

INTRODUCCIÓN

La wollastonita es un silicato de calcio (CaSiO_3) del grupo de los piroxenoides, denominado así en 1822 en homenaje al pionero de la química y la mineralogía, Sir William Hyde Wollaston. Tiene una composición estequiométrica teórica del 51,7 % de SiO_2 y 48,3 % de CaO , aunque en la naturaleza es normal encontrar que parte de ese calcio está sustituido por otros elementos (en especial el MnO y FeO , en cantidades del orden de hasta 3 %, en el caso del Mn en ocasiones superiores, llegando a coexistir la wollastonita con bustamita). Se trata de un mineral que suele formarse en ambientes metamórficos caracterizados por alta temperatura y baja presión (típicamente en la aureola de contacto más interna desarrollada entre un granitoide, que aporta la sílice, y un carbonato) en el metamorfismo de contacto. Sin embargo, también se encuentra en contextos de skarn y en algunos casos singulares de metamorfismo regional progradante en secuencias carbonatadas con intercalaciones detríticas silíceas. Se encuentra en dos polimorfos, pseudo-wollastonita ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) estable sobre ~ 1150 °C y beta-wollastonita ($\beta\text{-CaSiO}_3$) estable por debajo de esa temperatura. Dentro de la $\beta\text{-CaSiO}_3$ se distinguen politipos referidos como nT y nM (para las simetrías triclinicas y monoclinicas); el politipo 2M es también llamado “parawollastonita”.

Además de su interés científico en el estudio de la petrología metamórfica, el hábito cristalino acicular, y sus características como fundente, color muy blanco (en las variedades sin contenido importante de MnO y FeO), carácter no tóxico, resistencia a la corrosión (tanto a ácidos como a álcalis) y óptimo comportamiento mecánico en términos de dureza, resistencia a la fricción, adhesión, impacto, así como una buena flexibilidad, hacen que este mineral tenga un conjunto de usos industriales y económicos de interés creciente. Otras de sus propiedades industriales de interés son baja absorción de la humedad y los aceites, baja conductividad y buenas propiedades aislantes. Entre los campos industriales donde es más utilizado podemos citar la industria cerámica, la manufactura de papel y vinilos, como carga activa en composites plásticos (automoción, industria eléctrica) donde mejora algunas propiedades como la resistencia térmica, mecánica y a la ignición. Como las perspectivas industriales no dejan de crecer, la demanda de wollastonita se ha expandido; las reservas de wollastonita natural se estiman en unos 100 millones de toneladas, principalmente localizadas en China, Finlandia, India, Mexico, Canadá y USA (U.S. Geological Survey, 2024). En el contexto de la UE, podemos decir que es un mineral deficitario, y por lo tanto las alternativas de síntesis cada vez más buscadas, en especial en países como España e Italia, por el desarrollo de la industria cerámica su demanda es creciente. A diferencia de los datos de producción mineral, no se dispone de datos equivalentes sobre la producción mundial actual de wollastonita sintética fiables.

La wollastonita natural aparece en algunas paragénesis complejas con silicatos propios de altas temperaturas, por lo que tiene que ser separada de los minerales acompañantes. Esto, unido a su contenido natural en MnO y FeO (que afecta al color, p.e., en la industria cerámica) y a que su tamaño de grano beneficiable suele ser superior a la sintética, hace que los esfuerzos en su síntesis en condiciones económicamente ventajosas sean de gran interés industrial. Para proceder a esta, el principal problema (y a la vez, el mayor margen de economía) está en la obtención de una fuente

de sílice amorfa de alta calidad y bajo coste. Se han empleado productos naturales como la diatomita (véase, p.e., Novembre et al., 2018), y recientemente se están buscando desechos industriales, como el humo de sílice o la cáscara de arroz. En este último caso, se trata de un desecho de la industria agroalimentaria que es necesario procesar, cosa que se hace normalmente empleándolo como biocombustible en pequeñas plantas de ámbito local. De este modo se obtiene un beneficio económico, y se reduce sensiblemente el volumen del desecho. Además, la ceniza de cáscara de arroz contiene valores muy elevados de SiO₂, por encima del 80%. Este tipo de residuos, aun calcinados, representan un volumen importante a gestionar en la época de cosechas en zonas como el Levante español, el NE peninsular y el valle del Po en Italia; de modo que su valorización en el contexto de una economía circular ambientalmente amigable es de gran interés.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Este trabajo se ocupa de la síntesis directa en estado sólido de wollastonita-2M usando un desecho agroindustrial, ceniza de cáscara de arroz (fuente de silicio), y una caliza (la muestra L3 de Ruggieri et al., 2008) como reactivos de partida. Para esto se parte de la experiencia de síntesis previamente desarrollada por nuestro equipo (Novembre et al., 2018). La reacción al estado sólido se desarrolló a 1000 °C y presión ambiente, mezclando 3 g de ceniza de cáscara de arroz y 3 g de caliza, según la fórmula $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$. El análisis mediante fluorescencia de rayos X (con una calibración específica para altos contenidos de sílice, véase Novembre et al., 2024) de la ceniza indica un contenido en sílice del 98,79 %. La muestra fue calcinada previamente a 550 °C; en este sentido, es crítico controlar la temperatura de calcinación, no sólo por efectos de economía del proceso, ya que a temperaturas no muy superiores comienza a producirse la cristalización de la sílice, con la consiguiente disminución de la capacidad reactiva de ésta.

La caracterización mediante difracción de rayos X después de 4 h permite la detección de wollastonita-2M como monofase. El reconocimiento mediante microscopio electrónico de barrido revela una matriz con microtextura de malla de cristales aciculares (aprox. 8 µm de largo y ~0,5 µm de ancho). La caracterización por espectroscopía de infrarrojos y raman confirma la obtención de esta monofase. El grado de pureza de la wollastonita-2M sintetizada se evaluó con análisis de fase cuantitativo, usando la estimación de la fase remanente amorfa mediante la combinación entre los métodos Rietveld y de referencia de intensidad de ratios (RIR), lo que dio un producto cristalino final de un 85,2 % de wollastonita-2M.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mejoran sensiblemente todos los reportados previamente para la síntesis de este mineral de tipo industrial, lo que augura una posible transferencia al proceso de producción industrial. Esto es importante en un sector regional de la UE donde el consumo potencial de wollastonita es alto en sectores industriales como el cerámico y el de la automoción, altamente implantados.

REFERENCIAS

- Novembre, D., Pace, C., Gimeno, D. (2018): Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor. *Mineral. Mag.*, **82** (1), 95-110. DOI: 10.1180/minmag.2017.081.025.
- , Gimeno, D., Marinangeli, L., Tangari, A.C., Rosatelli, G.L., Ciulla, M., Di Profio, P. (2024): Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using rice husk. *Molecules*, **29** (23), 5596. DOI: 10.3390/molecules29235596.
- , —, —, —, —, —, — (2025): Single-step solid-state synthesis and characterization of Wollastonite-2M by Rice Husk Ash. *Ceram. Int.*, **51** (28), Part B, 57541-57547. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.458.
- Ruggieri, F., Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno, D., Valero, F., Garcia, J.C., Medina, M.E. (2008): Limestone selection criteria for EDr water remineralization. *Desalination*, **227**, 314–326. DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.020.
- U.S. Geological Survey (2024): Wollastonite. En “Mineral commodity summaries 2024”, U.S. Geological Survey, 196-197. DOI: 10.3133/mcs2025.

Síntesis de analcima empleando ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice amorfa reactiva

Daniela Novembre (1) , Domingo Gimeno (2*) , Lucia Marinangeli (1) , Anna Chiara Tangari (1), Gianluigi Rosatelli (1), Michele Ciulla (3), Pietro di Profio (3)

(1) Dipartimento di Scienze, Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, 66013, Chieti (Italia)

(2) Dept. Mineralogía, Petrología i Geología Aplicada, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(3) Dipartimento di Farmacia, Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, I-66100, Chieti, Italia

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

Palabras Clave: Ceniza de cascara de arroz, Síntesis de analcima, Microscopio electrónico de Barrido (MEB+EDS), Espectroscopía IR y Raman, Métodos de difracción de rayos X. **Key Words:** Rice husk ash, Analcime synthesis, Scanning Electron Microscopy (SEM+EDS), IR and RAMAN Spectroscopy, X-ray diffraction methods.

INTRODUCCIÓN

La analcima (ANA) es la zeolita natural de menor tamaño de poro, y constituye una estructura de tectosilicato bastante más compacta que otras zeolitas, caracterizada por una celda de composición $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$; de hecho, es estructuralmente próxima a otro grupo de tectosilicatos, los feldespatoides, lo que ha creado en el pasado debate relativo a su clasificación. Se considera que el naturalista francés Déodat de Dolomieu fue su descubridor, en las Isole Ciclopee frente a la localidad siciliana de Aci Trezza, donde aparecen en el seno de cuerpos básicos intrusivos subvolcánicos emplazados en sedimentos marinos de baja profundidad, en el conjunto de materiales submarinos actualmente emergidos que se consideran la base del Etna; mientras que Haüy fue el que la denominó (del griego Anáلكimos, “no fuerte”). Se encuentra en la naturaleza tanto en forma de minerales magmáticos primarios (en general, en rocas volcánicas alcalinas como las de las provincias potásicas del Lazio y Campania en Italia), en forma de minerales secundarios en las mismas rocas (principalmente reemplazando fenocristales de leucita) y también en una amplia variedad de ambientes lacustres salinos alcalinos y ultraalcalinos, donde en principio presenta carácter autigénico que los diferentes autores atribuyen a la diagénesis (temprana o tardía) de sedimentos, con o sin presencia de intercalaciones vítreas volcánicas. Diferentes autores han descrito su formación a partir de arcillas (p.e. kaolinita), geles sílico-sódicos (p.e., asociada a moganita), aunque también existen casos en los que el carácter autigénico sería estrictamente primario (p.e. Do Campo et al., 2007). También es ampliamente conocida su génesis durante las fases iniciales del metamorfismo (burial metamorphism) y en el metamorfismo de fondo oceánico de bajo grado de rocas basálticas. En todo caso, su presencia en la naturaleza suele ir acompañada por otras fases minerales, tanto zeolitas como arcillas, carbonatos, etc., y no suele aparecer en yacimientos monominerálicos explotables; por este motivo, como en muchas de las zeolitas conocidas, desde la segunda mitad del siglo XX se intenta producir sintéticamente en formas lo más puras posibles a partir de diferentes productos naturales de bajo coste (arcillas impuras ricas en sílice, otras zeolitas poliminerálicas, perlita y otras formas de vidrio volcánico, etc.) y residuos industriales (por ejemplo, cenizas volantes producto de la combustión del carbón, vidrio de desecho industrial o urbano, etc.) cuyo empleo representa una ventaja doble, por un lado la economía como materia prima y la eliminación de residuos cuyo manejo y depósito (p.e., en cavidades geológicas) representa un coste marginal (y ambiental) añadido a la actividad industrial en la que son producidas.

La condición necesaria para que la síntesis de una fase artificial tenga sentido es su eventual interés económico. En el caso de la analcima, además de algunas de las propiedades industriales de relativo bajo valor añadido que comparte en un sentido amplio con la mayoría de las zeolitas (propiedades puzolánicas en la confección de cementos hidráulicos; empleo como corrector de suelos; dosificador de elementos químicos, fertilizantes, o productos farmacéuticos en la industria agrícola y ganadera; potencial descontaminador de suelos, en sentido amplio, etc.), se han ido añadiendo gradualmente otros empleos de mayor valor tecnológico y económico, como su empleo en catálisis (p.e. en el procesado – esterificación del ácido levulínico procedente de residuos ligneocelulósicos de la industria agroalimentaria – de bagazo de caña de azúcar, maíz, etc.), filtrado molecular y captura y descontaminación de metales de transición (p.e., Fe, Co, Ni, Cu, Ti y V) en efluentes industriales o mineros contaminados, en nanoelectrónica, cerámicas tecnológicas, y en composites dentales, entre otros.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Este trabajo se ocupa de la síntesis hidrotermal de analcima usando un desecho agroindustrial, ceniza de cáscara de arroz como fuente de silicio amorfa (Novembre et al., 2025). Para esto se parte de la experiencia de síntesis hidrotermal previamente desarrollada por nuestro equipo (Novembre y Gimeno, 2021; en ese caso, a partir de kaolinita).

La cáscara de arroz es un residuo agroindustrial que se genera en grandes cantidades durante la cosecha y tratamiento de este cereal, de modo que en los países que son grandes productores constituye un problema su gestión y almacenamiento. En general, este residuo vegetal (como muchos otros) es sometido a combustión para la obtención de energía en las mismas plantas de procesamiento del arroz, o en sus proximidades, lo que puede reducir hasta en un 80% su volumen total, pero genera un nuevo residuo, la ceniza de la cáscara de arroz, que se caracteriza por presentar elevados contenidos de sílice amorfa reactiva que está siendo empleada en algunos procesos industriales.

En este trabajo de síntesis se han obtenido polvos monominerálicos de analcima empleando la ceniza de cáscara de arroz como reactivo mediante el sistema hidrotermal convencional. Se ha obtenido una mejora del rendimiento del proceso de síntesis tal como estaba el estado del arte, mediante un descenso de la temperatura de la calcinación de la cáscara de arroz, de la temperatura de síntesis, los tiempos de cristalización y de todo el proceso considerado en su integridad.

La ceniza de cáscara de arroz se obtuvo por calcinación a 550 °C (obteniendo un valor del 98,79 % en SiO₂); la temperatura es crítica, ya que para valores superiores comienza la formación de fases cristalinas de la sílice y disminuye la reactividad de la ceniza. Este proceso se realiza normalmente, para el aprovechamiento de la cáscara como biocombustible y la reducción del volumen del residuo. Sucesivamente se procedió mezclando la ceniza en reactores hidrotermales con una solución de NaOH al 8%; separadamente se procedió igualmente con NaAlO₂. Las soluciones silicatada y aluminica obtenidas se mezclaron gradualmente y agitaron hasta su homogeneización. El experimento se desarrolló en el reactor a presión ambiental y 170 ± 0,1 °C durante un total de 77 h. El material pulverulento sintetizado fue muestreado reiteradamente a lo largo del experimento y caracterizado por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB+EDS) y espectroscopia IR y RAMAN. Los parámetros de celda y la cantidad de la fase amorfa residual en el producto de la síntesis fueron caracterizados cuantitativamente mediante el empleo combinado de los métodos Rietveld y de referencia de intensidad de ratio (RIR). El experimento produjo un polvo monomineral de 97,53% a las 12 h, manteniéndose estable ese valor hasta que se interrumpió el experimento a las 77 h.

En resumen, el experimento desarrollado obtuvo con un tiempo de sólo 12 h un sintetizado monocristalino muy estable, con una notable economía en el proceso respecto a los otros métodos publicados, lo que permite entrever una aplicación industrial. Por otra parte, esta síntesis, añadida a la previamente desarrollada (Novembre y Gimeno, 2021, Novembre et al., 2024), puede ayudar a comprender mejor los procesos de síntesis de analcima en algunos ambientes naturales con amplia disponibilidad de sílice y sodio, como algunos lagos hipersalinos.

REFERENCIAS

- Do Campo, M., del Papa, C., Jiménez-Millán, J., Nieto, F. (2007): Clay mineral assemblages and analcime formation in a Palaeogene fluvial-lacustrine sequence (Maíz Gordo Formation, Palaeogen) from northwestern Argentina. *Sediment. Geol.*, **201**, 56–74.
- Novembre, D., Gimeno, D. (2021): Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. *Sci. Rep.*, **11**, 13373. DOI: 10.1038/s41598-021-92862-0.
- , —, Marinangeli, L., Tangiari, A.C., Rosatelli, G.L., Ciulla, M., Di Profio, P. (2024): Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using rice husk. *Molecules*. *Molecules*, **29**, 5596. DOI: 10.3390/molecules29235596.
- , —, —, —, —, —, —, —, (2025): Rice husk as raw material in the synthesis of analcime. *Sci. Rep.*, **15**, 38438. DOI: 10.1038/s41598-025-23349-5.

Formación de carbonato cálcico amorfo inducida por bacterias sulfato-reductoras (*Desulfovibrio vulgaris*)

Aurélie Pace (1*), Arthur Adams (2), Antonio García-Alix (3), Anders Meibom (2,4), María P. Asta (1)

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

(2) Laboratorio de Geoquímica biológica, Escuela de Arquitectura, Ingeniería Civil y Ambiental, Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), CH-1015 Lausana, Suiza

(3) Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Universidad de Granada, 18071 Granada, España

(4) Centro de Análisis Avanzado de Superficies, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad de Lausana, Lausana, CH-1015, Suiza

*corresponding author: apace@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato cálcico amorfo (ACC), Bacterias sulfato-reductoras (SRB), Precipitación de carbonato cálcico inducida microbiológicamente (MICP). **Key Words:** Amorphous calcium carbonate (ACC), Sulfate-reducing bacteria (SRB), Microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP).

INTRODUCCIÓN

Los carbonatos constituyen archivos paleoambientales esenciales, ya que registran las condiciones fisicoquímicas del entorno en el momento de su formación mediante su composición química e isotópica (Mora et al., 1996). Esta propiedad permite reconstruir las variaciones ambientales a lo largo de la historia de la Tierra (Henderson, 2002); no obstante, su fiabilidad como indicadores puede verse comprometida si la señal original es alterada por efectos cinéticos durante la cristalización o por procesos diagenéticos.

En los fondos marinos, las bacterias sulfato-reductoras (SRB) viven en ambientes anóxicos y desempeñan un papel fundamental en la mineralización de carbonatos. Estas bacterias influyen de manera indirecta en la formación y transformación de fases minerales al modificar las condiciones geoquímicas locales (pH y alcalinidad), favoreciendo la precipitación de carbonato cálcico en estructuras como tapetes microbianos y microbialitas (Dupraz et al., 2004). Aunque se sabe que muchos organismos biogénicos precipitan inicialmente carbonato cálcico amorfo (ACC) como precursor de fases cristalinas, los mecanismos que controlan la nucleación (Hammes et al., 2003; Benzerara et al., 2014) y la evolución mineralógica en estas etapas iniciales inducidas por SRB son aún poco conocidos.

En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo caracterizar la cinética de precipitación y las fases minerales resultantes de la precipitación de carbonato cálcico inducida microbiológicamente (MICP) por *Desulfovibrio vulgaris*. Los resultados obtenidos pretenden profundizar en el conocimiento de los mecanismos metabólicos de las SRB en la formación de carbonatos bioinducidos, reforzando así su potencial como *proxies* fiables en reconstrucciones paleoclimáticas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de precipitación en lote (*batch*) se llevaron a cabo durante un periodo de cuatro meses bajo condiciones controladas, utilizando cultivos de *Desulfovibrio vulgaris* en medio 63B compuesto por agua de mar sintética (Lin et al., 2022). La incubación se realizó a 30 °C en botellas de 80 mL, empleando esferas de vidrio como sustrato de nucleación. El seguimiento temporal consistió en la toma sistemática de muestras en el tiempo inicial (t_0), a los 5 días y, posteriormente, en intervalos de 10 a 15 días. La evolución química de la fase líquida se monitorizó mediante mediciones de pH, alcalinidad, Cromatografía Iónica y Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). Por su parte, los precipitados sólidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS).

RESULTADOS

La precipitación de carbonato cálcico se inicia entre los días 10 y 18, identificada en FTIR por una banda a $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ característica del ACC. Esta señal aumenta progresivamente, indicando un incremento en la cantidad de fase amorfa. Los espectros FTIR muestran además bandas de amidas ($1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), evidenciando la presencia de materia orgánica, así como señales de sílice ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) que puede ser asociadas a la semilla de vidrio. Las observaciones SEM revelan morfologías esféricas típicas de fases amorfas, confirmadas por EDS rico en Ca. Los difractogramas de XRD indican la presencia de halita y pequeñas cantidades de CaCO_3 cristalino (posiblemente calcita), aunque estas fases cristalinas son minoritarias y poco evidentes en FTIR. El pH aumenta de $\sim 6,8$ a $\sim 8,5$, con un incremento notable alrededor del día 20, coincidiendo con la formación de ACC. La concentración de Ca disuelto aumenta inicialmente (≈ 225 a 275 mg/L) y posteriormente disminuye ($\sim 200\text{ mg/L}$), puede indicar su consumo durante la precipitación.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Los resultados muestran que la precipitación está dominada por la formación de ACC persistente. El aumento del pH refleja la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras, que genera la sobresaturación necesaria para la nucleación. La ausencia de una cristalización significativa sugiere que la transformación del ACC está cinéticamente limitada; la materia orgánica detectada probablemente actúa como un agente estabilizador, inhibiendo la reorganización estructural hacia calcita. Estos hallazgos destacan la importancia de las interacciones orgánico-minerales en la estabilización de fases precursoras. Futuros estudios sobre las señales isotópicas del ACC permitirán evaluar cómo los procesos biológicos y cinéticos modifican la señal geoquímica original, así como desarrollar *proxies* paleoambientales más robustos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del programa EMERGIA bajo el acuerdo EMERGIA20_38594 y el Proyecto PID2024-157386NB-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER/UE.

REFERENCIAS

- Benzerara, K., Skouri-Panet, F., Li, J., Férard, C., Gugger, M., Laurent, T., Couradeau, E., Ragon, M., Cosmidis, J., Menguy, N., Margaret-Olivier, I., Tavera, R., López-García, P., Moreira, D. (2014): Intracellular Ca-carbonate biomineralization is widespread in cyanobacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **111**, 10933–10938.
- Dupraz, C., Visscher, P.T., Baumgartner, L.K., Reid, P. (2004): Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*, **51**, 745–765.
- Hammes, F., Boon, N., de Villiers, J., Verstraete, W., Siciliano, S.D. (2003): Strain-Specific Ureolytic Microbial Calcium Carbonate Precipitation. *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 4901-4909.
- Henderson, G.M. (2002): New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **203**, 1–13.
- Lin, C.Y., Bradbury H.J., Antler G., Burdige, D.J., Bennett, T.D., Li, S., Turchyn, A.V. (2022): Sediment mineralogy influences the rate of microbial sulfate reduction in marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **598**, 117841.
- Mora, C.I., Driese, G.S, Colarusso, L.A. (1996): Middle to Late Paleozoic Atmospheric CO_2 Levels from Soil Carbonate and Organic Matter. *Science*, **271**, 1105-1107.

Análisis FRXp de pegmatitas enriquecidas en litio del sondeo SN-4 de Las Navas (Cáceres)

Marta Pastor Garrido (1*), Enrique Merino-Martínez (2), Javier González Blázquez (2)

(1) Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Litoteca de Sondeos IGME, CSIC, Polígono Industrial, Peñarroya-Pueblo Nuevo, 14200, Córdoba, España

* corresponding author: martpa07@ucm.es

Palabras Clave: Litio, Exploración FRXp, Pegmatitas LCT. **Key Words:** Lithium, XRFp exploration, LCT pegmatites.

INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

Dentro del distrito minero de Las Navas, en el NW de Cáceres (Extremadura; Fig. 1A, B), se localizan una serie de diques pegmatíticos de tipo LCT (Li-Cs-Ta, Černý y Ercit, 2005), intrusivos en rocas metasedimentarias del Complejo Esquisto-Grauváquico, con una paragénesis mineral enriquecida en minerales de Li, como lepidolita, espodumena y amblygonita (Fig. 1C). Además, también aparecen minerales accesorios portadores de otros elementos de interés (Sn, Be, Nb, Ta), como casiterita, berilo y columbita-tantalita, y turmalina tipo elbaíta (Fig. 1D; Gallego Garrido, 1992). Estos cuerpos pegmatíticos fueron explotados a finales del siglo XX debido a sus concentraciones de interés en Sn (\pm W), para lo que se realizaron una serie de sondeos (SN-1 a SN-4; Fig. 1B), así como estudios geológicos, geoquímicos y mineralógicos específicos (ENADIMSA, 1989, 1990). Debido a la actual demanda de litio para la fabricación de baterías, en 2023 la mina de Las Navas fue seleccionada como uno de los proyectos estratégicos de la Unión Europea (European Commission, 2025), liderado por la empresa Lithium Iberia, S.L. El objeto de este trabajo es el estudio del espectro geoquímico continuo, obtenido mediante Fluorescencia de Rayos X portátil (FRXp), de uno de los cuatro sondeos realizados en Las Navas, concretamente el SN-4. Este sondeo, de 400,70 m de longitud total, atraviesa una serie de cuerpos de pegmatitas graníticas enriquecidas en Li, las cuales generan un intenso metasomatismo en el encajante sedimentario hospedante.

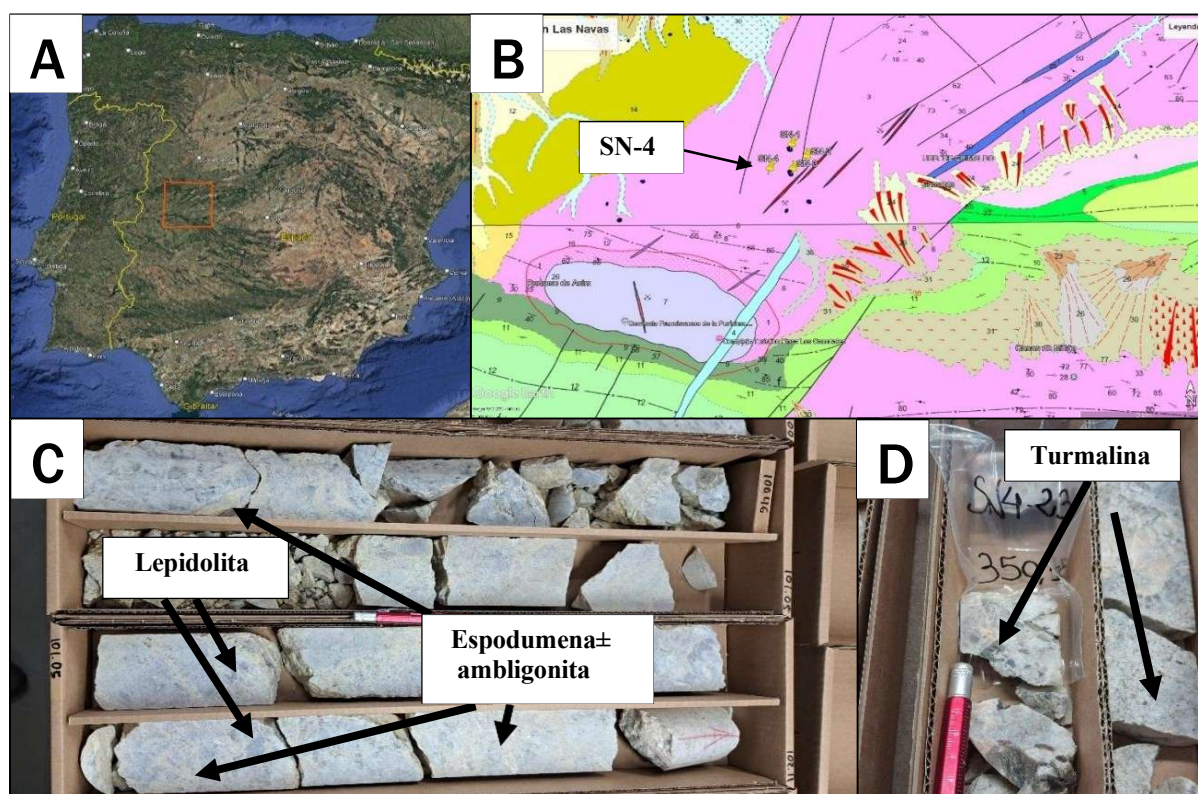


Fig 1. A: Imagen satelital de la Península Ibérica con la zona de estudio remarcada. B: Mapa geológico continuo de la zona, con los 4 sondeos identificados. C: Caja de sondeo, en el que aparece un tramo de pegmatitas con tonalidades moradas, debido a la presencia de lepidolita (mica de Li). D: Muestra ejemplo de pegmatita con turmalina.

METODOLOGÍA Y RESULTADOS

Utilizando la plataforma multisensorial BoxScan, disponible en la Litoteca de Sondeos del IGME-CSIC (Peñarroya-Pueblonuevo, Córdoba), se realizó el escaneo y digitalización continuos del sondeo SN-4. A su vez, fueron adquiridos un total de 5305 análisis puntuales mediante FRXp acoplado a la plataforma, modelo OLYMPUS Vanta DMTA-1074, obteniendo la composición (en ppm) de 39 elementos químicos mediante el método Geochem 3, incluyendo elementos de interés como Rb, Nb, Sn, W, así como los elementos de Tierras Raras Ligeras (LREE) La, Ce, Pr y Nd. La información obtenida a partir de la testificación del sondeo SN-4 fue implementada en la columna litológica realizada en 1990, proyectando su versión actualizada en comparación con los resultados analíticos de FRXp y los datos disponibles de geoquímica de roca total (Li, Cs y Rb; Fig. 2, ENADIMSA, 1989, 1990).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El estudio mesoscópico de las pegmatitas del sondeo SN-4 permite establecer cuatro conjuntos pegmatíticos, principales en función de su textura y mineralogía visible (ver leyenda de Fig. 2). El espectro geoquímico señala variaciones en las concentraciones de diversos de elementos, observándose anomalías geoquímicas puntuales de Nb y Sn, probablemente asociadas a la presencia de casiterita y niobio-tantalita. Algunas de anomalías de Rb y de P se correlacionan con incrementos en las concentraciones de Li, lo que sugiere la presencia de minerales enriquecidos en estos elementos (lepidolita, fosfatos de tipo ambligonita). De notar son las concentraciones más elevadas de Hg registradas en las pegmatitas, en comparación con su encajante metasedimentario, ocasionalmente asociado con las zonas enriquecidas en Li. Dado que la metodología FRXp no permite obtener la composición de Li (así como de otros elementos ligeros), esta correlación podría indicar que el Hg actúa como elemento indicador (*pathfinder*) de Li. A pesar de requerir de mayor número de análisis geoquímicos y petrográficos de las muestras analizadas, la metodología de análisis multisensorial y registro continuo espectral-geoquímico posee un gran potencial para indicar anomalías geoquímicas para ser utilizado en el futuro de exploración de recursos críticos.

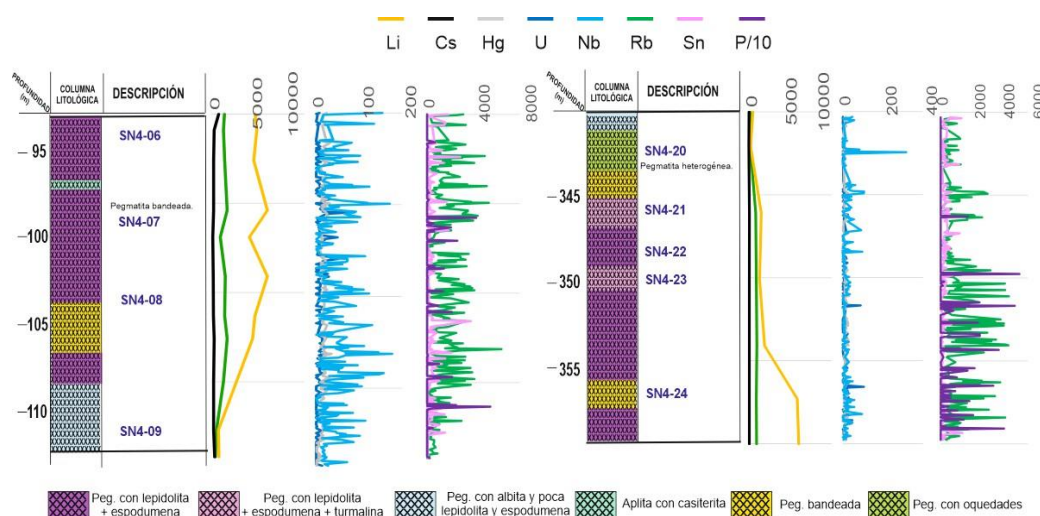


Fig. 2. Sección de la columna litológica del sondeo SN-4, en la que aparecen varios tipos de pegmatitas, así como espectros de FRXp de varios elementos (en ppm).

REFERENCIAS

- Černý, P., Ercit, T.S. (2005): The classification of granitic pegmatites revisited. *Can. Mineral.*, **43**(6), 2005-2026.
- ENADIMSA (1989): Programa de investigación sistemática de recursos minerales. Proyecto: Extremadura 1989. Actuación: "Cañaveral". Memoria resumida de los trabajos realizados en 1989. L0156. Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras S.A. Inédito.
- ENADIMSA (1990): Programa de investigación sistemática de recursos minerales. Proyecto: Extremadura 1990. Actuación: "Cañaveral". Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras S.A. Inédito.
- European Commission (2025): Commission Decision (EU) 2025/840 of 25 March 2025 recognising certain critical raw material projects as Strategic Projects under Regulation (EU) 2024/1252. *Official Journal of the European Union*, L 2025/840.
- Gallego Garrido, M. (1992): Las mineralizaciones de litio asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Ibérica. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. 323 p, y mapas anexos.

Landslide-induced dispersion of arsenic-rich mining wastes in abandoned mining areas

David Pérez-Frías (1*), Eleonora Espín-Herrera (2), Daniel Vázquez-Tarrío (1), Bryan Salgado-Almeida (1), Diego Baragaño (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), Matemático Pedrayes 25, 33005, Oviedo (Spain)

(2) Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador General San Martín 1109, San Juan (Argentina)

* corresponding author: UO286438@uniovi.es

Palabras Clave: Arsénico, Transporte de contaminantes, Residuos mineros, Geoquímica ambiental. **Key Words:** Arsenic, Contaminant transport, Mining wastes, Environmental geochemistry.

INTRODUCTION

This study addresses soil contamination through the geochemical analysis of sediments derived from a landslide located in a mountainous area of the Argentine Andes, east of Angualasto (San Juan). The study area is influenced by a former mining site that is currently inactive, whose residual materials represent a potential source of contamination. Arsenic (As) has been identified as the main contaminant, released from mining materials and subsequently transported along the landslide deposit (Esper-Angillieri, 2007). The mobility and distribution of this element are strongly controlled by sedimentary processes as well as by the granulometric characteristics of the materials involved. In this context, assessing As dispersion is essential to understand its environmental behaviour and the associated risks.

MATERIALS AND METHODS

Study Area

The study area is located in a mountainous region of the Argentine Andes, characterized by the presence of deposits associated with mass movements and the influence of past mining activity. The mining site is located within a drainage basin (Fig. 1), which favors the mobilization and dispersion of contaminated materials through both gravitational and hydrological processes. The analyzed landslide constitutes the main pathway for the transport of potentially contaminated sediments, acting as a key vector in their redistribution throughout the system.

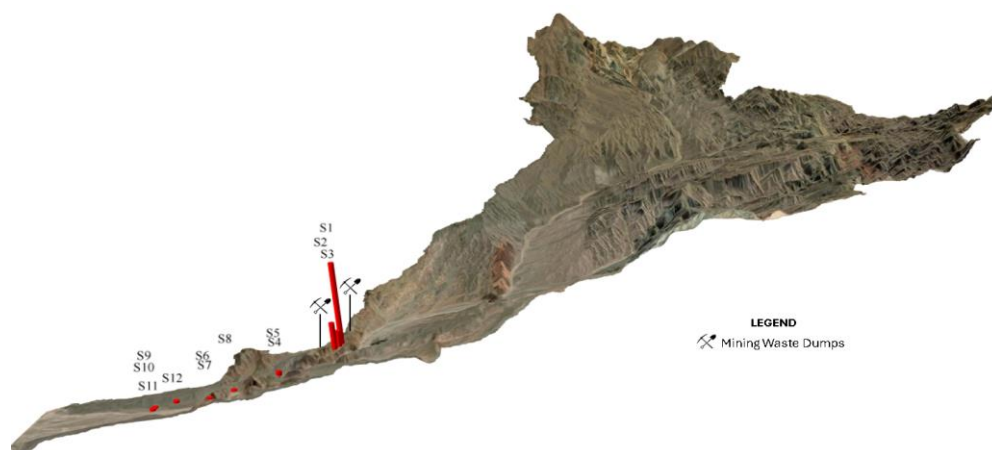


Fig 1. Study site and As concentrations in sediments.

Sampling and Analysis

A systematic sampling campaign was carried out along the landslide deposit, covering proximal areas near the mining source as well as distal zones. Arsenic concentrations were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after acid digestion using HNO₃, HCl and HF. Additionally, granulometric analyses were performed using wet sieving. The finest fraction (<63 µm) was further characterized by laser diffraction (Coulter)

to obtain a high-resolution grain-size distribution, with particular emphasis on the particle size fraction most closely associated with elevated arsenic concentrations.

In parallel, samples from the mine waste dumps were collected and geochemically characterized to determine their arsenic content. A mineralogical study was also carried out using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) on prepared specimens, in order to identify the mineral phases hosting arsenic.

RESULTS AND DISCUSSION

The results revealed a clear decrease in As concentration with increasing distance from the contamination source. In proximal areas near the former mining site, concentrations range from 175 ppm to 895 ppm, indicating strong enrichment associated with mining-derived materials. In contrast, distal zones of the landslide deposit show significantly lower values, ranging between 10 and 18.7 ppm. This pronounced gradient reflects a typical dispersion pattern from a point source and highlights the direct influence of mining activity on system contamination. The spatial evolution of As concentrations suggests a well-defined geochemical gradient along the landslide deposit (Fig. 1), primarily controlled by sediment transport processes and progressive dilution with less contaminated materials. Minor local deviations from this trend are observed and can be attributed to heterogeneities in landslide dynamics, including localized redeposition and secondary accumulation processes.

Granulometric analysis demonstrates a strong relationship between particle size and As concentration (Fig. 2A), with the highest values consistently associated with finest fractions. Moreover, the correlation between As concentration and the D10 parameter (the grain size corresponding to the finest 10% of the particle size distribution) (Fig. 2B) further confirms that fine-grained sediments act as the primary carriers of As. These results indicate that sediment transport, sorting, and deposition processes exert a dominant control on contaminant distribution, with fine sediment fractions representing preferential accumulation zones and potential sources of future remobilization under changing physicochemical conditions.

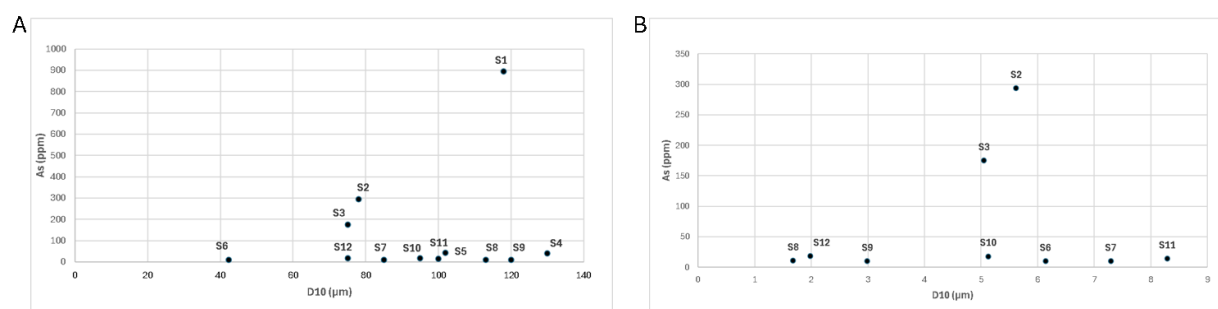


Fig 2. (A) As concentration variability according to finest particles content in the coarse grain size fraction (<2mm) of the sediments; (B) As concentration variability according to finest particles content in the finest grain size fraction (<63μm) of the sediments.

The mine wastes exhibit extremely high arsenic concentrations, with some samples exceeding 1 wt.%. Mineralogical analyses of waste dump samples indicate that arsenic is hosted within two main mineral groups. The first group comprises primary sulfides, including pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, and covellite, which represent the original sources of arsenic. The second group consists of secondary arsenate minerals, such as scorodite and pharmacosiderite, along with minor sulfate phases including natrojarosite, gypsum, and jarosite, reflecting weathering and oxidation processes. Additionally, the presence of arsenic-enriched goethite has been identified, suggesting that iron oxyhydroxides play a significant role in arsenic sequestration through adsorption and co-precipitation mechanisms.

Overall, our findings highlight the combined influence of primary mineralization, secondary weathering processes, and sedimentological dynamics in controlling arsenic mobility and distribution. The integration of geochemical and mineralogical data provides critical insight into the mechanisms governing contaminant transport in mining-impacted mountainous environments.

REFERENCES

Esper-Angillieri, M.Y. (2007): El aluvión del 13 de febrero de 1944 en la quebrada del Carrizal, departamento Iglesia, provincial de San Juan. *Rev. Asoc. Geol. Argent.*, **62**, 283-288.

Estudio de la química mineral de las lavas del clúster volcánico monogenético La Negrillar, Chile

Cristian Pérez-Granda (1*), Patricia Larrea (1,2), Vanessa Colás (1), Felipe Valdebenito (2), Matías Espinoza (1), Sergio Salinas (3)

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

(2) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 8320000 Santiago (Chile)

(3) Colegio de Geografía, División SUAyED, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México (México)

*Corresponding autor: 869935@unizar.es

Palabras Clave: Campo volcánico monogenético, Zona Volcánica Central, Evolución mineral. **Key Words:** Monogenetic volcanic field, Central Volcanic Zone, Mineral evolution.

INTRODUCCIÓN

Las zonas de subducción presentan una amplia diversidad de morfologías volcánicas, entre las que se incluyen estratovolcanes, ignimbritas, calderas, domos y volcanes monogenéticos. Aunque estos últimos son los menos abundantes desde el punto de vista volumétrico, su importancia radica en que se forman durante un único episodio eruptivo y, en general, suelen experimentar una interacción limitada con la corteza continental suprayacente. Por tanto, se considera que las lavas que los conforman registran de manera más directa una señal de origen mantélico.

El clúster volcánico monogenético La Negrillar se localiza en la Zona Volcánica Central de los Andes (Chile), específicamente en el Complejo Volcánico Altiplano-Puna, cuya actividad magmática (Oligoceno-actualidad) está asociada a la subducción de la Placa de Nazca bajo la Sudamericana (de Silva y Francis, 1991). Los estudios previos sobre La Negrillar (LN) son escasos. Inicialmente, fue descrito como un campo volcánico compuesto por seis centros eruptivos de composición andesítico-basáltica (Gardeweg et al., 1984); posteriormente, fue interpretado como un clúster de tres centros eruptivos, con edades entre $1,4 \pm 0,5$ Ma (K/Ar) y $0,54 \pm 0,05$ Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) (Solari et al., 2017); y, actualmente, se estableció que el clúster está conformado por dos centros eruptivos, La Negrillar Oeste (LNO) y La Negrillar Este (LNE), con cinco flujos de lava asociados (Espinoza-San Martín, 2024). La actividad eruptiva se inició en LNO con la emisión de tres flujos y continuó en LNE con dos flujos adicionales. En ambos centros, las primeras fases eruptivas se emplazaron hacia el norte, mientras que las fases posteriores se distribuyeron hacia el sur. La geoquímica de roca total de estos flujos indica una evolución composicional desde composiciones andesítico-basálticas hasta dacíticas ($\text{SiO}_2 = 55,49\text{-}63,46$ wt. %), de modo que los productos más primitivos corresponden a las primeras emisiones de LNO, mientras que las composiciones más evolucionadas fueron emitidas posteriormente en LNE (Espinoza-San Martín, 2024). Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la química de los productos volcánicos emitidos por ambos centros eruptivos de La Negrillar para determinar la evolución composicional de las fases minerales durante la formación del clúster monogenético.

MÉTODOS

Para el estudio petrológico se seleccionaron 10 láminas delgadas representativas de la evolución geoquímica del clúster: 6 corresponden a LNO y 4 pertenecen a LNE, e incluyen muestras tanto de los conos como de sus flujos asociados. La caracterización petrográfica de las muestras, incluyendo la identificación de fases minerales, texturas y abundancia modal, se realizó mediante microscopía óptica. Posteriormente, el contenido en elementos mayores en las distintas fases identificadas, incluyendo olivino, plagioclasa, anfíbol, piroxeno y óxidos, se realizó con las microsondas electrónicas (EMPA) JEOL JXA-iHP200F Field Emission Gun de la Universidad de Cambridge (Inglaterra) y JEOL JXA-8230 de la Universitat de Barcelona (España). Estos análisis permitieron calcular las fórmulas estructurales de los minerales, clasificarlos y conocer su variación composicional.

RESULTADOS

El estudio petrológico de las muestras de La Negrillar indica que las primeras lavas emitidas en LNO corresponden a andesitas basálticas con una textura porfídica, definida por abundantes fenocristales de olivino inmersos en una pasta microlítica de plagioclasa, piroxeno y óxidos (Fig. 1A). En cambio, en las coladas más tardías de LNO, el olivino desaparece y las rocas desarrollan texturas microporfídicas, con abundantes microfenocristales de plagioclasa y, en menor medida, piroxeno, inmersos en una pasta de plagioclasa y óxidos. En LNE, las lavas evolucionan hacia composiciones más ricas en sílice (i.e., andesitas, traquiandesitas y dacitas), con predominio de fenocristales de piroxeno y anfíbol, inmersos en una pasta dominada por plagioclasa y óxidos. Estas rocas presentan texturas porfídicas y, localmente, la pasta muestra un bandeado definido por variaciones en el tamaño de cristal (Fig. 1B).

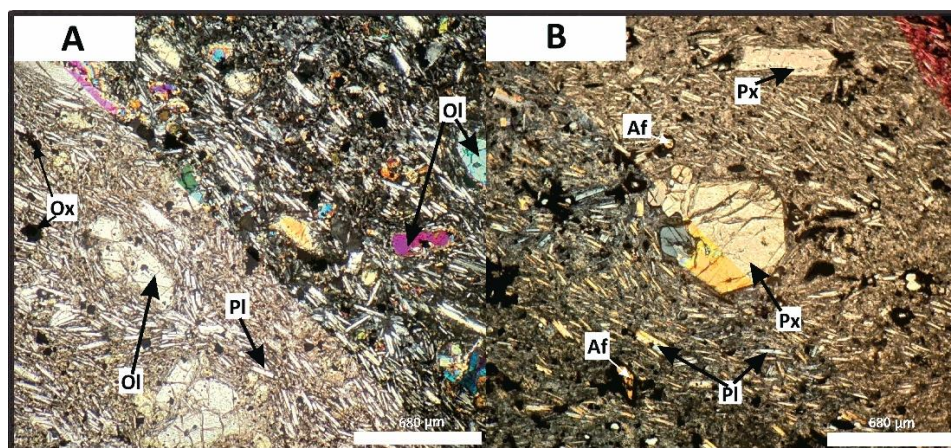


Fig 1. Microfotografías de A) primer flujo de lava emitido por el LNO (L1aW; andesita basáltica); y B) bomba dacítica (más evolucionada) procedente del LNE (Cono E). Pl: plagioclasa; Px: piroxeno, Af: Anfíbol, Ol: olivino, Ox: óxido.

Composicionalmente, el olivino analizado en las primeras lavas de LNO muestran un rango muy acotado ($F_{0.79-75}$). En cambio, los cristales de plagioclasa tienen un rango composicional más amplio, con valores que varían de An_{65} a An_5 . En el caso de los cristales de piroxeno, el #Mg en ortopiroxeno varía entre 81 y 65 y en el clinopiroxeno entre 82 y 68. Por último, los óxidos analizados tienen un alto contenido en TiO_2 (6,59-15,76 wt. %).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las muestras del clúster volcánico monogenético La Negrillar registran una evolución geoquímica progresiva desde composiciones menos diferenciadas en LNO hacia términos más ricos en sílice en LNE. Esta evolución se refleja tanto en la petrografía como en la mineralogía, con la desaparición del olivino, restringido a las primeras lavas de LNO, el aumento progresivo de piroxeno y la aparición de anfíbol en las etapas más tardías. La química mineral de las fases analizadas confirma esta tendencia. El olivino es relativamente más magnésico en los productos iniciales, la plagioclasa muestra un amplio rango composicional entre andesina y labradorita, y el piroxeno está dominado por hiperstena, augita y diópsido. Los óxidos tienen altos contenidos de TiO_2 , siendo compatibles con ilmenita. En conjunto, estos resultados aportan la primera caracterización de la química mineral detallada de La Negrillar y establecen la base para construir un modelo evolutivo de la actividad del clúster, en el que podrán reconocerse los procesos que controlaron su evolución magmática.

REFERENCIAS

- De Silva, S.L., Francis, P.W. (1991): Volcanoes of the Central Andes. Springer-Verlag, Berlin, 216 p.
- Espinoza-San Martín, M.S. (2024): Historia eruptiva del clúster volcánico monogenético La Negrillar, Andes Centrales, Chile. Memoria de título, Universidad de Chile. 47p.
- Gardeweg, M.; Cornejo, P.; Davidson, J. (1984): Geología del volcán Lullailaco, Altiplano de Antofagasta, Chile (Andes Centrales). Rev. Geol. Chile, **23**, 21-37.
- Solari, M., Venegas, C., Montecino, D., Astudillo, N., Cortés, J., Bahamondes, B., Araya, C., Espinoza, F. (2017): Geología del área Imilac-Quebrada Guanaqueros, Región de Antofagasta. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica, **191**, 88 p., 1 mapa escala 1:100.000. Santiago.

Non-stoichiometric hydroxycarbonate solid solutions as reaction products of serpentine carbonation

André Jorge Pinto (1*), Nuria Sánchez-Pastor (1), Carlos Pimentel Guerra (1), Pedro Álvarez-Lloret (2)

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

(2) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

* corresponding author: andrejor@ucm.es

Palabras Clave: Serpentinización, Ofiolita, Carbonatización. **Key Words:** Serpentinite, Ophiolite, Carbonation.

INTRODUCTION

The natural carbonation of near-surface or exposed masses of serpentinite rock has recently been under scientific scrutiny as a potential means of enhanced atmospheric CO₂ sequestration and storage. An extensive monographic review of the geochemical and mineralogical aspects involved of this fluid-rock interaction can be consulted in Kelemen et al. (2011). One of the troublesome issues affecting the accuracy of hydrogeochemical models employed in the quantitative prediction of sequestration rates, and ultimately the overall process effectiveness, stems from the assumption of reactions leading to the formation of pure, stoichiometric mineral products. In the present study, we provide microanalytical and spectroscopic evidence supporting the formation of non-stoichiometric Ca- and Mg-hydroxycarbonates, as primary carbonation products found in serpentinites belonging to the Samail ophiolite, in the Sultanate of Oman.

SAMPLING AND EXPERIMENTAL METHODS

The sampling area lies in the vicinity of Buwah village, in northeastern Oman, where the Samail ophiolite outcrops. The collected carbonate samples occur within veins crosscutting, tectonized and highly serpentinized harzburgite. These carbonate-bearing veins are hosted along major fractures and shear zones, locally reaching 1.5 to 2 m in width, and can be traced for several meters along strike. These structures form a dense network of interconnecting and crosscutting veinlets, occasionally coalescing into small stockworks. Polished thin-sections of sampled carbonates were studied under a polarized-light petrographic microscope and later analyzed using SEM-EDS and confocal Raman spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 displays a backscattered-electrons (BSE) micrograph depicting an example of a serpentinite lithoclast with a replacing corona of a different mineralogical nature. Microanalysis performed in the latter reveals a composition containing both Ca and Mg in non-stoichiometric amounts (at.% 8.8 and 11.26, respectively). Slight compositional heterogeneities can be discerned in the BSE image of the rim; however, these do not correspond to any significant variation in the analytical results. The Raman spectra acquired in these alteration coronas display bands compatible with reference information regarding magnesite (Borromeo et al., 2016) at ~ 330 , 730-740, 1090-1098 cm⁻¹. However, these coexist with other conspicuous peaks at ~ 640 , 820, 1000 cm⁻¹, and, most notoriously, several peaks at wavenumbers above 1100 cm⁻¹, denoting the vibrational modes of OH groups within the shift interval in the 2700-3115 cm⁻¹. The coupling of analytical and spectroscopic data points towards a non-stoichiometric Ca and Mg hydroxycarbonate solid solution phase as the primary product of serpentinite carbonation. Furthermore, the appearance of additional spectral vibrational modes suggests a symmetry lower than the typical trigonal carbonate structure. Beyond the alteration corona, the lower-contrast, i.e. darker colored material in Fig.1, revealed a nearly pure composition in Mg (Ca ~ 1 at.%) and a Raman spectrum depicting a series of peaks at ~ 215 , 330, 735, 1094

cm^{-1} compatible with reference information (Borrromeo et al., 2016) concerning the vibrational modes of magnesite (MgCO_3).

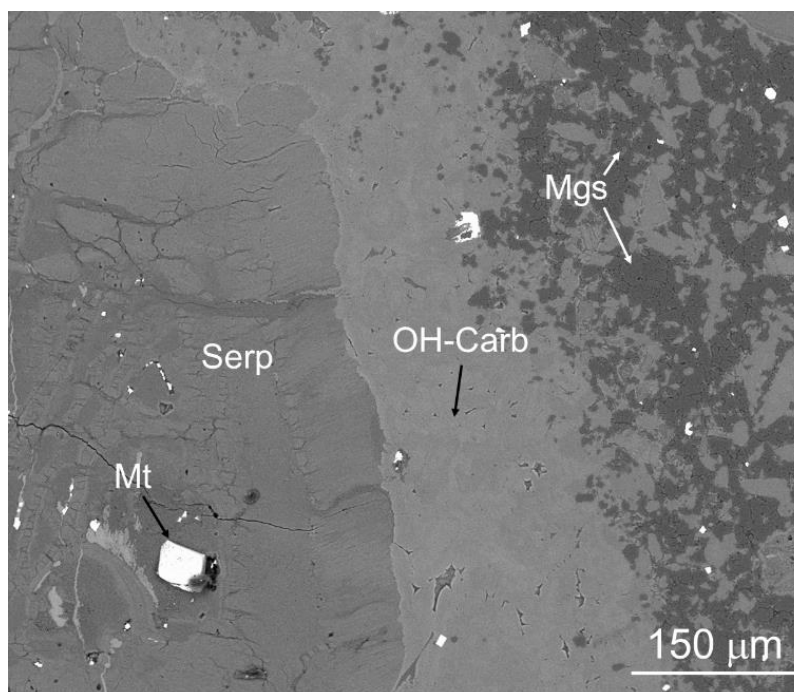


Fig 1. BSE micrograph depicting a reaction rim in a carbonatized serpentinite lithoclast. Mt = magnetite, Serp = serpentinite, OH-Carb = hydroxycarbonate solid solution, Mgs = magnesite.

The textures shown in Fig. 1 point towards the formation of magnesite latter in the reaction pathway, as it appears to be replacing the primary hydroxycarbonate solid solution.

CONCLUSIONS

The data gathered in this study suggest that the occurrence of non-stoichiometric reaction products in serpentinite carbonation has been highly underestimated. In fact, the primary products of serpentinite carbonation observed in samples from the Samail ophiolite consist of Ca-Mg hydroxycarbonate solid solutions, with magnesite forming later in the alteration sequence. These observations strongly recommend further research concerning the kinetics and thermodynamics features of solid solution-aqueous solution systems in the context of ophiolite weathering mechanisms.

REFERENCES

- Borrromeo, L., Zimmerman, U., Andò, S., Coletti, G., Bersani, D., Basso, D., Gentile, P., Schulz, B., Garzanti, E. (2016): Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite. *J. Raman Spectrosc.*, **48**, 983-992.
- Keleman, P., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J. (2011): Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO_2 capture and storage. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **39**, 545-76.

Evaluación experimental de la interacción H₂ – sal: caracterización mediante SEM de un material de referencia

Sara Rocés (1,2*), Timea Kovács (1), Carolina Díaz (3), Fabián Suárez–García (3), Berta Ordóñez–Casado (1), Sergio Llana–Fúnez (2), Edgar Berrezueta (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (CN IGME, CSIC), C/ Matemático Pedrayes 25, Oviedo 33005 (España)

(2) Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, Oviedo 33005 (España)

(3) Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR, CSIC), C/ Francisco Pintado Fe 26, Oviedo 33011 (España)

* corresponding author: s.roces@igme.es

Palabras Clave: Almacenamiento geológico de hidrógeno, Autoclave, Caverna salina, Halita. **Key Words:** Underground hydrogen storage, Autoclave, Salt cavern, Halite.

INTRODUCCIÓN

Las cavernas salinas constituyen un medio adecuado para el almacenamiento geológico de hidrógeno (Tarkowski, 2019). Su viabilidad se evalúa comúnmente mediante ensayos de laboratorio, complementados con estudios experimentales y modelización (Zivar et al., 2021). En este contexto, este trabajo aborda la caracterización petrográfica y mineralógica de una sal comercial homogénea (sal del Himalaya), empleada como material de referencia. Esta elección reduce la variabilidad mineralógica y permite establecer una base experimental. Las muestras se expusieron a hidrógeno (H₂) en un autoclave bajo condiciones controladas (30°C, 45 bar, 2 ciclos de 30 días). La evolución del material se estudió mediante microscopía electrónica de barrido complementada con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (SEM–EDS), microscopía óptica (MOp) y difracción de rayos X (DRX). Este estudio busca determinar de manera preliminar cambios mineralógicos y petrográficos producidos en contextos de almacenamiento geológico de hidrógeno a escala de laboratorio.

METODOLOGÍA

Para evaluar posibles cambios en las sales del Himalaya tras su exposición a hidrógeno en un autoclave se siguieron las siguientes etapas: i) preparación de muestras y selección de dos secciones representativas para la caracterización petrográfica antes y después de los ensayos; ii) análisis mediante DRX para determinar la composición de las muestras; iii) exposición de muestras a hidrógeno en un autoclave en condiciones secas y estancas (30°C, 45 bar), mediante dos ciclos de 30 días para simular procesos de inyección y extracción del gas; iv) caracterización de las rocas mediante SEM–EDS y MOp antes de la exposición a hidrógeno en el autoclave y después de cada uno de los ciclos y v) comparación de los resultados obtenidos en cada una de las fases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX indican que las sales del Himalaya están compuestas principalmente por halita (NaCl) y polihalita (K₂Ca₂Mg(SO₄)₄ · 2H₂O). También se identificaron trazas de filosilicatos, feldespato potásico, cuarzo y sulfato cálcico mediante análisis EDS. Las observaciones mediante microscopía electrónica de las mismas escenas antes y después de cada ciclo revelan procesos de recristalización y redondeamiento de cristales de halita (Fig. 1), lo que sugiere una reorganización microestructural asociada a la presencia de pequeñas cantidades de agua (e.g., humedad ambiental, agua intersticial residual o liberación de inclusiones fluidas) (Kovács et al., 2025).

El redondeamiento preferencial de los cristales de menor tamaño es consistente con el fenómeno físico–químico de maduración de Ostwald (e.g., Oliva–Ramírez et al., 2016), lo que indica procesos de redistribución de masa a escala microscópica. Asimismo, las imágenes SEM muestran, ya tras el primer ciclo de exposición a hidrógeno, la aparición de cambios a lo largo de algunos bordes de grano. Estas estructuras podrían estar relacionadas con el desarrollo de microespacios intergranulares, procesos de disolución localizada en los contactos entre partículas, o procesos de

recristalización caracterizados por la migración de bordes mediante difusión de átomos a través de límites de grano (Hao et al., 2023). A pesar de las modificaciones microestructurales a escala microscópica, no se han identificado cambios mineralógicos significativos.

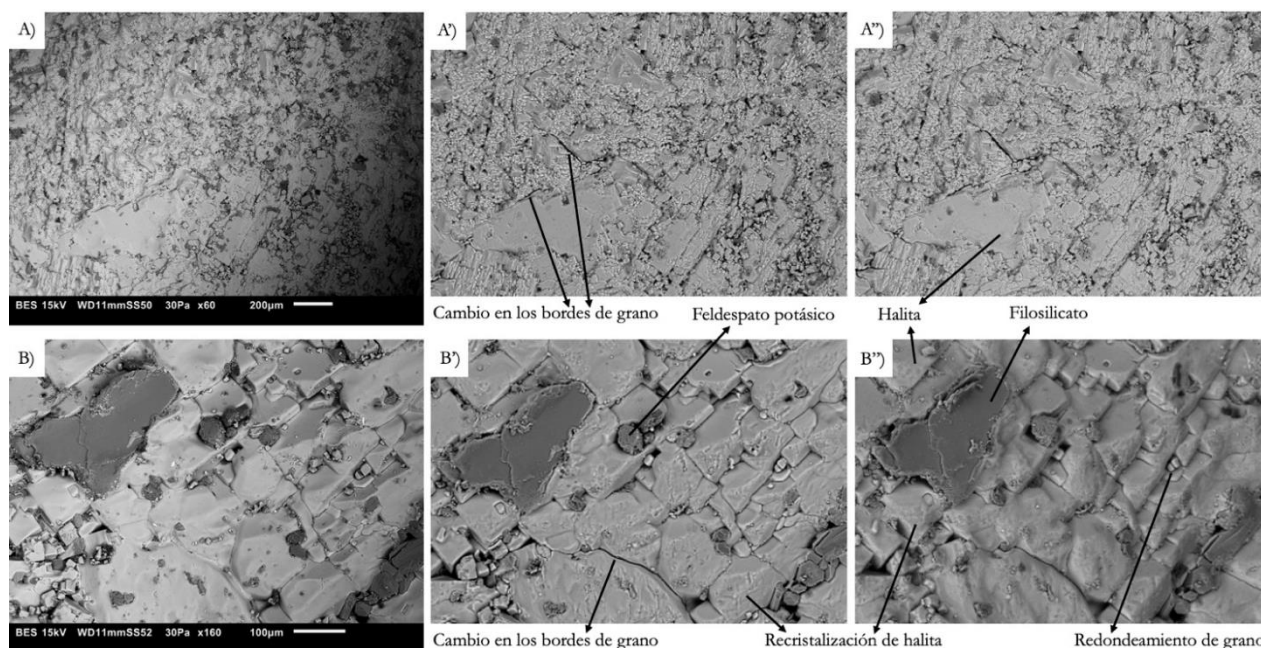


Fig 1. Imágenes de electrones retrodispersados por SEM antes de la exposición a hidrógeno (A y B), después del primer ciclo (A' y B') y después del segundo ciclo (A'' y B''). Ejemplos de recristalización de halita, redondeamiento de granos y cambio en los bordes de grano de la halita.

CONCLUSIONES

Las sales del Himalaya presentan una composición mineralógica dominada por halita, con menor presencia de polihalita y trazas de filosilicatos, feldespato potásico, cuarzo y sulfatos cálcicos. Son sales puras, químicamente estables, y no han mostrado cambios significativos tras dos ciclos de exposición. Esto respalda la idoneidad de formaciones salinas con esta mineralogía para el almacenamiento geológico de hidrógeno en las condiciones ensayadas. Este estudio constituye una base metodológica para futuras investigaciones en materiales salinos más complejos, procedentes de zonas con potencial para este tipo de almacenamiento en cavernas salinas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto PIEMAX-GEO4TREE y la red de colaboración Format-GEO (Ref. LINCGLOBAL 25008). El equipo JEOL JSM 6010 PLUS/LA ha sido parcialmente financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), (Ref: IGME 13-4E-1518).

REFERENCIAS

- Kovács, T., Mediato, J., Ordóñez, B., García-Mancha, N., Santolaria, P., Calvín, P., Sánchez-Guzmán, J., Gracia, J., Rocés, S., Mata-Campos, P., Berrezueta, E. (2025): Preliminary laboratory studies on hydrogen storage in a salt cavern of the Eocene Barbastro Formation, Southern Pyrenees, Spain. *Adv. Geosci.*, **67**, 15–24. DOI: 10.5194/adgeo-67-15-2025.
- Hao, B., Llorens, M.G., Griera, A., Bons, P.D., Lebensohn, R.A., Yu, Y., Gómez-Rivas, E. (2023): Full-Field Numerical Simulation of Halite Dynamic Recrystallization From Subgrain Rotation to Grain Boundary Migration. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **128**, e2023JB027590. DOI: 10.1029/2023JB027590.
- Oliva-Ramírez, M., Macías-Montero, M., Borrás, A., González-Elípe, A.R. (2016): Ripening and recrystallization of NaCl nanocrystals in humid conditions. *RSC Adv.*, **6**, 3778–3782. DOI: 10.1039/c5ra22425j.
- Tarkowski, R. (2019): Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **105**, 86–94. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.051.
- Zivar, D., Kumar, S., Foroozesh, J. (2021): Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 23436–23462. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.138.

Short range Ca-Ba order-disorder in double carbonates

Alejandro Ruiz Fernández (1), José Manuel Astilleros (1,2*), Lurdes Fernández-Díaz (1,2), Francisco Javier García García (3)

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

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

(3) ICTS-CNME, F. CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: jmastill@ucm.es

Palabras Clave: Orden a corto alcance, Intensidad difractada difusa, Carbonatos mixtos de Ca-Ba, Crecimiento de cristales en geles. **Key Words:** Short range order, Diffuse scattering intensity, Double Ca-Ba carbonates, Crystal growth in gels.

INTRODUCTION

The precipitation of carbonates from supersaturated solutions has been extensively studied over the past decades. Many of these investigations have focused on the influence of specific cations on different aspects of CaCO_3 crystallisation, including crystal morphology, precipitation kinetics and polymorph selection. The determination of cation/calcium distribution coefficients, for instance, provides valuable constraints on the composition and temperature of paleowaters, as well as on the diagenetic reactions affecting these materials (Lowenstein and Hölner, 2012). In this study, we investigate the phases precipitated in the $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. To this end, counter-diffusion crystallisation experiments were conducted using reactive aqueous solutions within a gel matrix. This system is mineralogically complex: in addition to the formation of CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite, and vaterite) and witherite (BaCO_3), several double carbonates of composition $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, including barytoalcite, paralstonite, and alstonite, may also precipitate. Furthermore, a fourth $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ polymorph, the so-called C2-phase (Spahr et al., 2019), has been reported only recently and has so far been synthesised under high-temperature solid-state conditions. Notably, the C2-phase is the predominant product in our crystallisation experiments conducted at ambient temperature. Beyond its mineralogical significance, the formation of these solid solutions is of considerable environmental interest, as they may be used to immobilise nuclear waste streams containing aqueous rare earth elements (REEs) (Spahr et al., 2022). Although REE contents in natural calcites are typically below 0.1 mol%, the structural flexibility of $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ phases suggests that significant amounts of these elements could, in principle, be incorporated into their structures. In a later stage, we aim to use the results of this study to better understand the immobilisation of REEs. At present, however, our interest in these phases is fundamental, as they provide an excellent model system for investigating order–disorder processes in compositionally complex solid solutions. Here, we present a transmission electron microscopy (TEM) characterisation of the C2-phase, with particular emphasis on its short-range order. To date, no electron microscopy studies have been reported for this polymorph.

METHODS

Crystallisation experiments were performed using a double-diffusion setup (Fernández-Díaz et al., 2006). The system consists of a U-shaped tube in which the horizontal arm is filled with a silica hydrogel column (150 mm in length and 9 mm in diameter), while the two vertical arms (A and B) act as reservoirs for the reactant solutions. These reservoirs were filled with 8 cm³ of $\text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2$ and Na_2CO_3 solutions, respectively. The gel was prepared by acidifying a sodium silicate (Na_2SiO_3) solution (Merck; specific gravity 1.059 g cm⁻³, pH 11.2) with 1 N HCl to an initial pH of 5.5, and subsequently introduced into the U-tube. The resulting gel contains a network of micron-sized pores in which the solution is immobilised, effectively suppressing convection (Henisch, 1988). Under these conditions, mass transport is governed by molecular diffusion, leading to the establishment of concentration and pH gradients along the gel column. All experiments were conducted at 25 ± 0.1 °C. Crystal growth was monitored by optical microscopy, and the experiments were terminated several weeks after the onset of nucleation. The resulting crystals were then extracted and characterised using scanning electron microscopy (SEM, TESCAN Vega 4) and transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM 2100).

RESULTS

In Fig. 1, a collection of zone axis electron diffraction, ZAED, patterns down different directions from different $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})_2(\text{CO}_3)_2$ crystals are presented. Indexation is done according to the monoclinic unit cell as reported ($a \approx 6.7 \text{ \AA}$, $b \approx 5.1 \text{ \AA}$, $c \approx 4.2 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 90^\circ$, $\beta \approx 109.2^\circ$, $\gamma \approx 90^\circ$ and with space group $C2$, $n^\circ 5$). Therein, it is notorious the presence of highly structure diffuse intensity which is accompanying, and decorating, the reciprocal lattice for the $C2$ -phase. The tilting experiments in the electron microscope tell us that in reality we face with the presence of a 3-dimensional surface or contour of diffuse scattering. This is very typical of substitutional disorder and, hence, there exist short range order between Ca and Ba. Discussions on the shape of the surface and the subsequent consequences in real space will be presented.

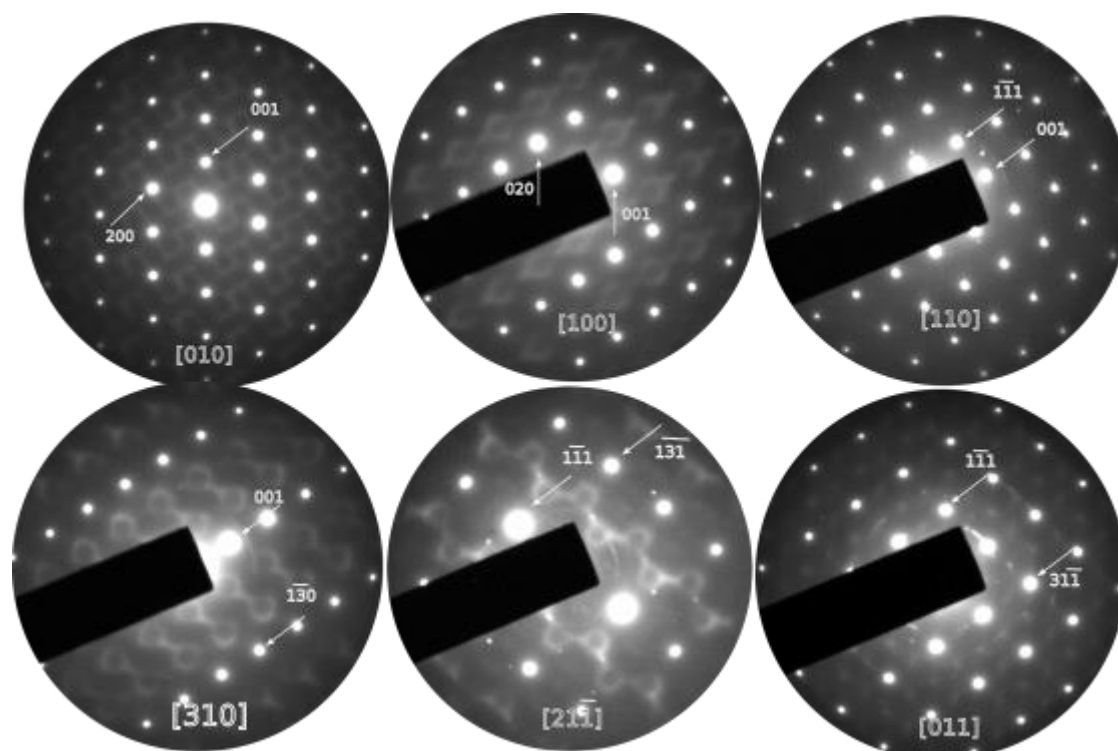


Fig 1. Serie of selected area electron diffraction patterns recorded in different $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ crystals. Note the presence of a very characteristic locus of diffuse scattering. Indexation of the reciprocal lattice is done according to the $C2$ -phase.

REFERENCES

- Fernández-Díaz, L., Astilleros, J.M., Pina, C.M. (2006): The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chem. Geol.*, **225**, 314-321. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.08.024.
- Henisch, H.K. (1988): *Crystals in gels and Liesegang rings*. Cambridge University Press. Cambridge, 197 p.
- Lowenstein, T.K., Hönsch, B. (2012): The Use of Mg/Ca as a Seawater Temperature Proxy. *Paleontol. Soc. Pap.*, **18**, 85-100. DOI:10.1017/S1089332600002564.
- Spahr, D., Bayarjargal, L., Vinograd, V., Luchitskaia, R., Milman, V., Winkler, B. (2019): A new $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ polymorph. *Acta Cryst.*, **B75**, 291-300. DOI: 10.1107/S2052520619003238.
- , —, —, Etter, M., Raddatz, J., Winkler, B. (2022): Incorporation of Europium into $(\text{Ba,Ca})_2(\text{CO}_3)_2$. *J. Solid State Chem.*, **307**, 122759. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122759.

Caracterización geoquímica, mineralógica y textural preliminar de un dique pegmatítico de La Canalita (Salamanca)

Grace Ruiz-Moya (1*), Teresa Llorens-González (1), Agustina Fernández-Fernández (2), Alejandro Díez-Montes (1), Susana Timón-Sánchez (1)

(1) Dpto. de Recursos Geológicos para la Transición Ecológica. IGME-CSIC, 37001 Salamanca (España)

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

* corresponding author: ge.ruiz@igme.es

Palabras Clave: Pegmatita LCT, Metales raros, Geoquímica, Mineralogía. **Key Words:** LCT Pegmatite, Rare metals, Geochemistry, Mineralogy.

INTRODUCCIÓN

Los diques de pegmatíticos tipo LCT de La Canalita se localizan en la zona suroeste de Salamanca, dentro del distrito minero de Navasfrías. La exploración inicial desarrollada por Energy Transition Minerals Ltd (ETM) orientada a valorar el potencial minero del yacimiento, evidenció zonas prospectivas para metales raros. Durante estos trabajos se realizaron una serie de sondeos con recuperación de testigos, los cuales registraron asociaciones minerales ricas en Li, acompañadas de una mineralización accesoria de Sn, Nb y Ta.

Este estudio presenta una caracterización preliminar de un dique pegmatítico interceptado por uno de estos sondeos, el cual alcanzó una profundidad total de 149,35 m, con una inclinación de 45° y una orientación N60°E. Se describe su estructura interna, sus principales características texturales y mineralógicas, así como la geoquímica de los elementos de interés, a partir de estudios petrográficos, microscopía electrónica de barrido (SEM) y resultados de laboratorio mediante fusión con peróxido de Na y análisis con ICP-MS.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Los diques pegmatíticos de La Canalita se encuentran encajados en metasedimentos del Complejo Esquisto-Grauváquico de la Zona Centrobérica (ZCI), en el Macizo Varisco Ibérico. Presentan una orientación preferencial entre N130°E y N145°E, buzamiento subvertical y espesores máximos de hasta 1,90 m. Se disponen como cuerpos aparentemente aislados, sin formar parte de ningún campo pegmatítico identificado en superficie. Se interpreta que su génesis estaría vinculada al batolito de Cadalso-Casillas de Flores (Llorens y Moro, 2010), localizándose dentro de su aureola de metamorfismo de contacto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desde un punto de vista mineralógico, el dique pegmatítico estudiado está constituido principalmente por cuarzo, albita, feldespato potásico, mica blanca y lepidolita. Como minerales accesorios se identificaron casiterita, óxidos de Nb-Ta, uraninita, montebrasita, topacio, berilo, minerales del grupo del apatito, fosfatos de Al, Na y Sr y chorlo.

Los óxidos de Sn-Ta-Nb representan una asociación accesoria relevante, generalmente vinculada a cuarzo y albita, y de forma ocasional a montebrasita. La casiterita aparece como cristales zonados en el microscopio óptico, pero sin presentar variaciones composicionales significativas en el SEM, mientras que la zonación de los minerales del grupo de la columbita muestra núcleos ricos en Fe y Nb que van evolucionando hacia bordes enriquecidos en Ta y Mn, posiblemente como consecuencia del fraccionamiento de los fundidos que forman los diques pegmatíticos (Llorens González, 2011 y citas en el interior).

El dique presenta una zonación interna simétrica en la que se han diferenciado zonas de borde, pared, intermedia y núcleo, definidas principalmente por variaciones texturales y, en menor medida, mineralógicas. Este rasgo es común en pegmatitas tipo LCT descritas en otros sectores de la ZCI (Roda-Robles et al., 2018).

La zona de borde, en contacto con la roca metamórfica encajante, se caracteriza por tener un espesor de hasta 2 cm, con tamaño de grano fino y una asociación mineralógica de cuarzo-albita-mica blanca-chorlo. Las micas están enriquecidas en Fe y Mg y el chorlo crece perpendicularmente desde el borde hacia el interior.

La zona de pared puede llegar a alcanzar hasta 15 cm de espesor, comienzan a desarrollarse texturas de solidificación unidireccional (UST), con una asociación mineral principal de cuarzo-albita, junto con la aparición de lepidolita, mica blanca rica en F y ligeramente enriquecida en Fe, así como el resto de minerales accesorios (montebrasita, topacio, berilo, minerales del grupo del apatito, fosfatos de Al, Na y Sr) y, esporádicamente, fosfatos ricos en Mn. Geoquímicamente presenta valores medios de 1% Li₂O, 1915 ppm de Sn, 157 ppm de Nb y 147 ppm de Ta.

La zona intermedia es la más desarrollada, con un espesor de hasta 80 cm, muestra UST a escala centimétrica y bandeado rítmico, con alternancia entre bandas de cuarzo-albita-moscovita y bandas de cuarzo-albita-feldespatos potásico-moscovita ± lepidolita. El tamaño de grano varía de fino a grueso, alcanzando hasta 15 cm. La mica blanca suele presentar zonación composicional, con bordes enriquecidos en Li y núcleos localmente más ricos en Fe. Esta zona alcanza contenidos de hasta 0,76% Li₂O, 2183 ppm de Sn, 130 ppm de Nb y 110 ppm de Ta.

El núcleo, de hasta 25 cm de espesor, se caracteriza por facies aplíticas y abundantes texturas de reemplazamiento asociadas a minerales del grupo de la crandallita, además de un elevado contenido en micas blancas ricas en F y Fe. Ocasionalmente aparecen fosfatos de Na y Li, cuya caracterización requiere estudios adicionales. Presenta valores de 0,93% Li₂O, 2130 ppm de Sn, 165 ppm de Nb y 115 ppm de Ta.

Las alteraciones magmático-hidrotermales reconocidas incluyen sericitización y albitización que afectan a albita y feldespatos potásico respectivamente, generando texturas de reemplazamiento, desarrollo sacaroidal y núcleos subhedrales rodeados por bordes anhedrales de albita. Asimismo, se observa una frecuente moscovitización de topacio, berilo, montebrasita y diversos fosfatos.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares del dique pegmatítico interceptado en el sondeo estudiado, indican que presenta una zonación textural y una evolución interna compleja, probablemente controlada por procesos de diferenciación magmática y afectada por procesos hidrotermales superpuestos, los cuales dificultan su interpretación. Es necesario llevar a cabo estudios detallados mediante microsonda electrónica para esclarecer la evolución magmático-hidrotermal de las diferentes fases minerales. El enriquecimiento en Li, Sn, Nb y Ta es constante a lo largo de todo el dique estudiado y, junto con la presencia de asociaciones minerales características, confirma su afinidad con pegmatitas tipo LCT, resaltando su interés científico y su potencial metalogenético dentro de la Zona Centroibérica.

AGRADECIMIENTOS

El apoyo financiero fue proporcionado por el contrato predoctoral JAE-PRE23-25 y el proyecto MPMIN (23.03.000X.730), financiado por MITERD. Agradecemos a ETM por facilitar el acceso a los testigos de perforación y a la información geoquímica.

REFERENCIAS

- Llorens González, T. (2011): Las mineralizaciones magmático-hidrotermales de Sn-W-(Nb-Ta) del distrito de Navasfrías (SO de Salamanca). Tesis doctoral, Universidad de Salamanca. 355 p.
- , Moro, M.C. (2010): Microlite and tantalite in the LCT granitic pegmatites of La Canalita, Navasfrías Sn-W district, Salamanca, Spain. *Can. Mineral.*, **48**(2), 375-390.
- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P., Vieira, R., Lima, A., Garate-Olave, I. (2018): Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.*, **95**, 408-430.

Geochemical monitoring of suspended sediment transport in a mercury-mining impacted fluvial system

Bryan Salgado-Almeida (1*), María Antonia López-Antón (2), David Pérez (3), Daniel Vázquez-Tarrio (1), Noemí Quintanal (4), Diego Baragaño (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), Matemático Pedrayes 25, 33005, Oviedo (Spain)

(2) Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo (Spain)

(3) Universidad de Oviedo (UniOvi), Jesús Arias de Velasco s/n, 33005, Oviedo (Spain)

(4) Asociación de Investigación de Industrias de la Carne del Principado de Asturias (ASINCAR), 33180, Noreña (Spain)

* corresponding author: bj.salgado@igme.cs

Palabras Clave: Transporte de contaminantes, Arsénico, Especiación de mercurio, Fracciones granulométricas. **Key Words:** Contaminant transport, Arsenic, Mercury speciation, Particle-size fractions.

INTRODUCTION

Asturias (northern Spain) has a long legacy of mercury (Hg) mining (Luque Cabal and Gutiérrez Claverol, 2006; Ordóñez et al., 2013), which significantly impacted surrounding environments (Gallego et al., 2015; Loredó et al., 2006). Abandoned Hg mines such as El Terronal and La Peña–El Terronal left waste materials rich in Hg and arsenic (As) (Loredó et al., 2005; Rumayor et al., 2017), posing potential risks for mobility and dispersion into surface waters and sediments. Studies in the region have shown extremely elevated concentrations of As and Hg in mining wastes and fluvial sediments, often many times above natural background levels (Gallego et al., 2015). Although bed sediment surveys reveal contaminant enrichment downstream of mining sites (González-Fernández et al., 2018), they do not fully capture whether contaminant inputs remain active or how they are partitioned among sediment particle sizes. Since mobility and bioavailability of Hg and As depend strongly on particle characteristics, it is essential to investigate their distribution in suspended particulate matter under natural hydrological conditions.

MATERIALS AND METHODS

Study Area

The field study focused on the San Tirso River, a tributary of the Caudal River in Central Asturias (NE of Mieres, northern Spain) (Fig. 1a), where historic Hg extraction left a legacy of contaminated waste and altered geochemistry. Surface runoff, intensified by extreme weather events associated with climate change, facilitates the remobilization of contaminated sediments and influences downstream transport.

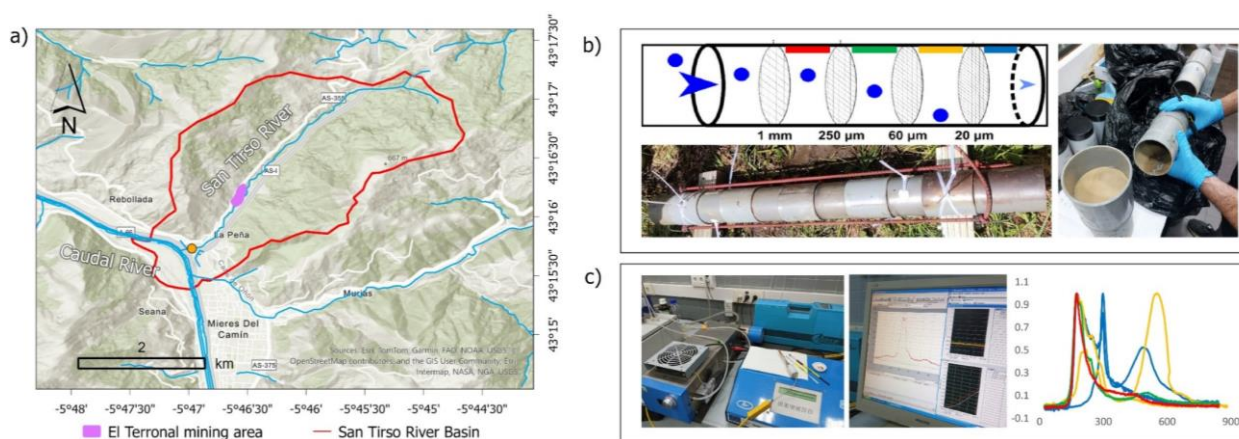


Fig 1. (a) Location map of the study area; (b) sediment sampling mechanism; (c) mercury speciation process. Colors represent particle-size fractions (μm): red (250-1000), green (60-250), yellow (20-60), and blue (<20).

Sediment Sampling and Analyses

A GEACOS (Granulometric passive capture of dissolved organic matter & sediment) sediment trap was used to study suspended particulate matter (Fig. 1b). The device, consisting of a modular structure with sieves of different mesh sizes, was installed on the riverbed for one month, retaining sediments in four particle-size fractions (250-1000, 60-250, 20-60, and <20 µm). Samples were air-dried and chemically analyzed. Concentrations of As and Hg were determined after acid digestion using ICP-MS and AMA, respectively. Hg speciation was performed via thermal programmed desorption (Hg-TPD) (Fig. 1c).

RESULTS AND DISCUSSION

As expected, the highest concentrations of Hg were found in the smallest particle size fraction (<20 µm). This trend was also observed with As where a strong correlation between As and Hg concentrations ($R^2 = 0.979$) indicates that these elements are transported together within the river system. On the other hand, mercury speciation analyses revealed a different distribution of Hg species depending on the particle-size (Fig. 1c). In general, it was observed that the coarse fractions (60-250 and 250-1000 µm) exhibited a single desorption band between 150 and 300°C, corresponding to HgS and Hg associated with organic matter and pyrite species (Hg-OM, Hg-FeS₂). This suggests its transport as relatively inert mineral-bound Hg associated with sediments from mine residues. However, in the finer fractions, a second band was also observed at temperatures between 450 and 600°C. This second band indicates the presence of HgO, suggesting a contribution from both natural mineral sources and potentially labile Hg forms capable of long-range transport. The results are consistent with those reported by Rumayor et al. (2017) for sediments, waste, and soils from El Terronal. Taken together, finer sediments (<20 µm) showing elevated Hg levels reflect their role in long-range transport and potential bioavailability, while the coarser fractions act as sinks for Hg bound to organic matter and sulfur species, highlighting differential transport mechanisms. These findings emphasize the importance of considering both particle size and contaminant speciation to understand the dynamics of toxic element transport in mining-impacted fluvial systems. Future analyses will further clarify the relative contributions of active contamination from mine residues in contrast to legacy sediments previously deposited in the riverbed.

ACKNOWLEDGMENTS

Grant PID2024-160647OB-I00 funded by MICIU/AEI/10.13039/501100011033 and, by "ERDF/EU". Bryan Salgado-Almeida acknowledges the CSIC for the "JAE Intro ICU 2025" fellowship (Ref. CN-IGME-03).

REFERENCES

- Gallego, J.R., Esquinas, N., Rodríguez-Valdés, E., Menéndez-Aguado, J.M., Sierra, C. (2015): Comprehensive waste characterization and organic pollution co-occurrence in a Hg and As mining and metallurgy brownfield. *J. Hazard. Mater.*, **300**, 561–571. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.029.
- González-Fernández, B., Rodríguez-Valdés, E., Boente, C., Menéndez-Casares, E., Fernández-Braña, A., Gallego, J.R. (2018): Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy area. *Sci. Total Environ.*, **610-611**, 820–830. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.135.
- Loredo, J., Ordóñez, A., Álvarez, R. (2006): Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 455–467. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.048.
- , —, —, Bros, T. (2005): Environmental impact of past Hg mine activities in tributaries of Caudal River in Mieres district (Northern Spain). In "Mine Water 2005 – Mine Closure", J. Loredo, F. Pendás, eds. University of Oviedo, Oviedo, 543-550.
- Luque Cabal, C., Gutiérrez Claverol, M. (2006): La minería del mercurio en Asturias: Rasgos históricos, C. Luque Cabal, Oviedo, 560 p.
- Ordóñez, A., Álvarez, R., Loredo, J. (2013): Asturian mercury mining district (Spain) and the environment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**(11), 7490–7508. DOI: 10.1007/s11356-013-1663-4.
- Rumayor, M., Gallego, J.R., Rodríguez-Valdés, E., Díaz-Somoano, M. (2017): An assessment of the environmental fate of mercury species in highly polluted brownfields by means of thermal desorption. *J. Hazard. Mater.*, **325**, 1–7. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.068.

Los Fosfato-Sulfatos de Aluminio en el yacimiento de Madriguera, Segovia. Resultados preliminares

Adrián San Cipriano (1*), Ángel Santamaría López (1), Mercedes Suárez (1)

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

*corresponding author: asancipriano@usal.es

Palabras Clave: APS, DRX, FRX, SEM, VNIR-SWIR. **Key Words:** APS, XRD, XRF, SEM, VNIR-SWIR.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Madriguera (Segovia) se ha explotado en repetidas ocasiones desde la Edad Media, bien para extraer materiales de construcción o como fuente de grafito o hierro. El interés actual del yacimiento reside en los APS (Fosfato-Sulfatos de Aluminio) y en la caolinita gracias a su gran demanda en el mercado actual debido a sus numerosas propiedades y aplicaciones. El yacimiento ha sido estudiado con el objetivo de obtener una caracterización mineralógica, geoquímica y de respuesta espectral de los materiales allí presentes, los cuales aparecen mezclados entre sí en diferentes proporciones, lo que dificulta una caracterización y cuantificación directa de cara a exploración y explotación de estos. Para su caracterización se han empleado difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de reflectancia en el intervalo de longitud de onda visible-infrarrojo cercano y de onda corta (espectrorradiometría VNIR-SWIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

METODOLOGÍA

Se han estudiado 60 muestras del yacimiento de Madriguera. En primer lugar, se ha realizado una caracterización mineralógica mediante (DRX) de polvo desorientado de “roca total” de todas las muestras, seguido de un estudio de DRX de la fracción menor a 2µm, a partir de una suspensión de la muestra en agua desionizada, de 12 muestras seleccionadas de forma aleatoria, siguiendo la metodología habitual en ambos casos. A continuación, se ha llevado a cabo una caracterización química mediante (FRX) empleando dos protocolos de medición: uno para elementos mayores y otro para elementos traza y tierras raras. Posteriormente, se ha realizado el análisis de las muestras mediante espectrorradiometría VNIR-SWIR. El estudio textural de las muestras se ha completado mediante microscopía electrónica de barrido SEM. El procesado de los datos obtenidos con las diferentes técnicas, así como su tratamiento estadístico, se ha llevado a cabo mediante el uso de software especializado (SPSS v.14, SpecView, Diffrat-EVA v.4, X’pert HighScore 2.0, ViewSpect Pro y Spectragryph).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Mineralógica

La caracterización mineralógica mediante DRX indica que los contenidos en APS varían entre un 1% y un 65%, estando la mayoría de los valores por debajo del 15%, con excepción de algunas muestras que alcanzan el 40% y un grupo de muestras excepcionalmente ricas que superan el 60%, correspondiendo estas últimas a zonas visiblemente más blanquecinas y/o con mayor abundancia de pequeñas venas y filones. Los APS presentes en el yacimiento son, según la clasificación de Dill (1997), principalmente: alunita y natroalunita (grupo de la alunita), con cantidades menores de whoodhouseita, svangbergita (grupo de la whoodhouseita) y crandallita (del grupo de la crandallita). Respecto a las demás fases minerales de la paragénesis: el cuarzo varía entre un 10% y un 39%, illita entre un 11 y un 45%, la caolinita entre un 10% y un 43%, mostrando, en general, una abundancia inversamente proporcional al contenido en APS. El feldespato presenta valores relativamente constantes e inferiores a un 10% y se han identificado cantidades menores (inferiores a un 2-3%) de óxidos de hierro, grafito muy desordenado “d3” y gibbsita (Fig. 1).

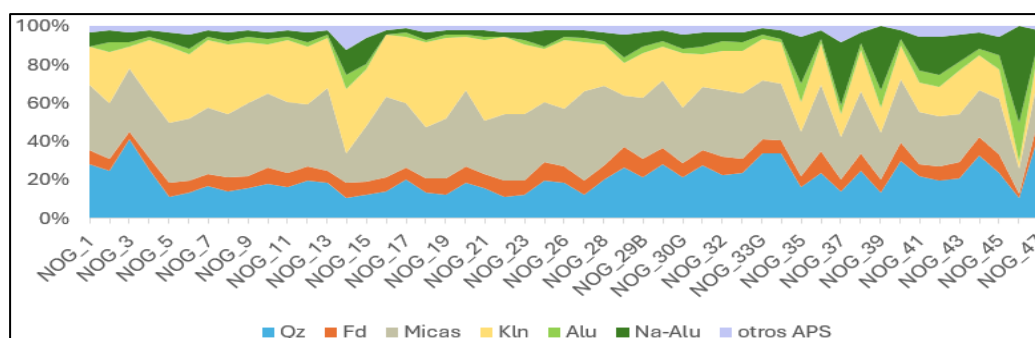


Fig 1. Representación gráfica de la evolución mineralógica a lo largo de la sección muestreada. Qz: cuarzo, Fd: Feldespatos, Kln: caolinita, Alu: alunita, Na-alu: natroalunita.

El análisis químico mediante FRX de los materiales refleja una correlación positiva de $P_2O_5+SO_3$ (APS) con K_2O (componentes principales de la alunita), con CaO y SrO_3 , reflejando la presencia de los APS menos frecuentes que se identifican en los análisis de DRX. Es llamativo el caso del Al_2O_3 , cuya distribución está controlada por la distribución de APS. Este comportamiento parece responder a un diferente origen entre estos minerales: mientras que la caolinita se forma por un proceso de caolinización a partir de micas, los APS son producto de la precipitación a partir de fluidos cargados en Al^{3+} , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , dando como resultado un enriquecimiento relativo en Al_2O_3 en las zonas donde se forman, especialmente si estos fluidos han migrado desde otras zonas del yacimiento.

El aspecto textural en SEM de los APS en las muestras estudiadas es diverso. Se presentan, en general, como cristales de pequeño tamaño (inferiores a $10\mu m$) que crecen entre los planos de los materiales pizarrosos alterados en los que se encuentran, con las características morfologías pseudocúbicas, observándose ocasionalmente prismas de base triangular (Fig. 2).

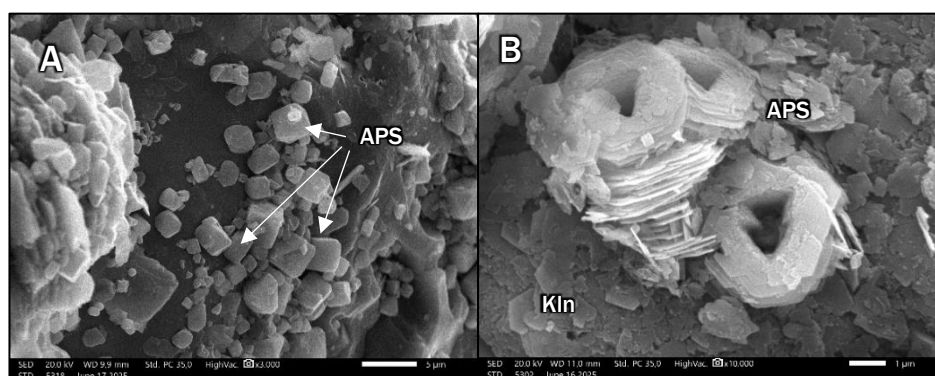


Fig 2. Imágenes de electrones secundarios de microscopio electrónico del aspecto cúbico (A) y prismático (B) de los APS sobre un lecho de caolinita (Kln).

La respuesta espectral de los materiales estudiados en este yacimiento no se corresponde con la suma lineal de la respuesta de los diferentes minerales, estando enormemente condicionada por la presencia y proporción de fases como el cuarzo, el grafito o los óxidos de hierro. Debido a esto, se ha realizado un estudio estadístico de la primera y segunda derivada de los espectros, determinando la relación entre las longitudes de onda de mayor interés para los APS y su proporción, obteniendo una firma espectral que permite determinar proporciones de APS superiores a un umbral de interés.

REFERENCIAS

Dill, H.G. (1997): Aluminium phosphate and sulfate minerals: Prospecting targets or prospecting tools?. *Z. Angew. Geol.*, **43** (4), 198 – 204.

Provenance of Permian sediments in the Moatize–Minjova Basin (Lower Karoo, Mozambique): Insights from geochemistry and Sr–Nd isotopes

Raul Santos Jorge (1*), Paulo Fernandes (2), Zélia Pereira (3), José Francisco Santos (4), Gilda Lopes (5), João Marques (6)

(1) Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Instituto Dom Luiz, Campo Grande, 1749-16 Lisboa (Portugal)

(2) CIMA – Centre of Marine and Environmental Research ARNET - Infrastructure Network in Aquatic Research, University of Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro (Portugal)

(3) Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Rua da Amieira, Apartado 1089, 4466-901 S. Mamede Infesta (Portugal)

(4) GeoBioTec, Department of Geosciences, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro (Portugal)

(5) Plants, Photosynthesis and Soil, School of Biosciences, University of Sheffield, Western Bank, Sheffield S10 2TN (UK)

(6) Gondwana Empreendimentos e Consultorias, Limitada, Rua 1.335, no. 233, Bairro da COOP, Caixa Postal 832, Maputo (Mozambique)

*corresponding author: rjorge@fc.ul.pt

Palabras Clave: Karoo, Subcuenca Moatize–Minjova, Paleogeografía, Condiciones paleoclimáticas. **Key Words:** Karoo, Moatize–Minjova Sub-Basin, Palaeogeography, Palaeoclimatic conditions.

INTRODUCTION

During the Late Carboniferous–Early Jurassic, Africa lay at the heart of Gondwana and recorded the transition from Late Palaeozoic glaciation to Triassic aridity. These environmental and tectonic changes are preserved in the Karoo basins, including the coal-bearing Moatize–Minjova Sub-Basin (MMSB) of the Zambezi Karoo Basin in Mozambique (KZBM). This study examines the whole-rock geochemistry and Sr–Nd isotopic composition of Permian mudrocks from the Moatize and Matinde formations to constrain sediment provenance, weathering history, palaeoclimatic conditions, and the palaeogeographic evolution of the Moatize–Minjova Sub-Basin.

GEOLOGICAL BACKGROUND

The Lower Karoo Group in the KZBM (Tete Province) was deposited in a system of intracratonic graben and half-graben basins that developed along the strike of pre-existing high-strain geological sutures formed during the Pan-African Orogeny (620–530 Ma). In the MMSB, the succession comprises three clastic formations: Vúzi, Moatize, and Matinde.

The Vúzi Formation (Kungurian–early Roadian) rests unconformably on the Precambrian basement and records fluvio-glacial to lacustrine environments. The overlying Moatize Formation occurs either conformably on the Vúzi Formation or, locally, unconformably on the basement. It represents fluvial–lacustrine deposition with extensive coal development; its base is early Roadian, and its top is diachronous, ranging from early Capitanian to late Wuchiapingian. The Matinde Formation overlies the Moatize Formation and consists predominantly of fluvial deposits, up to ~2 km thick, recording tectonically controlled sedimentation and a transition to braided river systems. Its base is also diachronous, and its upper part may approach the Permian–Triassic boundary (Fernandes et al., 2024).

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction analysis shows that the Moatize and Matinde formations have similar mineralogical assemblages. Their clay fractions are dominated by kaolinite, with minor muscovite and subordinate mixed-layer illite/mica. In both formations, the non-clay fraction is predominantly composed of quartz. Mudrocks from the Moatize and Matinde formations display similar major element compositions, dominated by SiO₂ (55–57%), Al₂O₃ (~23%), Fe₂O₃ (< 3.0%) and K₂O (< 1.50%), with low, MnO, MgO, CaO, and Na₂O values. The K₂O/Al₂O₃ and

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ratios are below the Upper Continental Crust (UCC) and Post-Archean Australian Shales (PAAS), and the Index of Compositional Variability (ICV; Cox et al., 1995) is low (Moatize: 0.09–0.73; Matinde: 0.08–1.05), indicating high clay content.

The Moatize and Matinde mudrocks exhibit comparable trace element patterns. Mudrocks from both formations have average V, Cr, Co, and Ni contents similar to PAAS despite a wide range of transition trace elements contents, which is most pronounced in the Matinde samples. Compared to the UCC, mudrocks from both formations exhibit similar Nb and Ta contents, but show variable enrichment in Zr, Y, and Th. The chondrite-normalized patterns of the Moatize and Matinde mudrocks are similar to those of the UCC, with distinctive light rare earth element enrichment, nearly flat heavy rare earth element patterns, and a variable negative Eu/Eu* anomaly.

The mudrocks of the Moatize and Matinde formations also exhibit similar isotopic signatures, with $\epsilon\text{Nd}(t)$ values of -9.32 ± 0.74 and -7.99 ± 1.10 , and Nd T_{DM} model ages of 1.68 ± 0.08 and 1.51 ± 0.12 Ga, respectively. The initial $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}(t)$ ratios of the Moatize and Matinde formations vary from 0.7082 to 0.7125 and from 0.7117 to 0.7196 respectively. The Sr-isotopic signatures suggest a predominance of sediments derived from UCC.

Overall, the geochemical signatures of both formations suggest minimal sediment recycling and a low degree of sorting, possibly due to high sedimentation rates in an actively subsiding extensional setting. Trace element systematics and key provenance ratios (Th/Sc, La/Sc, Cr/Th, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, Eu/Eu*) indicate heterogeneous source areas dominated by felsic rocks with a minor mafic contribution. In addition, the Sm-Nd isotopic data reveal that both formations were derived from mixed sources, including late Mesoproterozoic and Neoproterozoic rocks from southern Malawi, the Nampula Block (a subdomain of southernmost Malawi), the Guro Suite and the Macossa-Chimoio Nappe.

Both Moatize and Matinde mudrocks exhibit high Chemical Index of Alteration (Nesbitt & Young, 1990; CIA; >85) and Chemical Index of Weathering CIW; (>90) values, along with low Index of Compositional Variability and low K/Cs ratios. The $\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})-\text{K}_2\text{O}$ (A-CN-K) relationships indicate that the Moatize and Matinde mudrocks have not undergone post-depositional K-metasomatism. Collectively, the data suggest intense palaeoweathering in the source regions. Furthermore, the weathering indices are consistent with a warm and humid palaeoclimate during deposition of the Moatize and Matinde formations.

Post-glacial paleoclimatic reconstructions indicate warm-humid conditions in the Main Karoo Basin (MKB) of South Africa since the Early Permian, with increasing aridity from the Middle Permian to the Triassic, as evidenced by decreasing CIA values (e.g., Scheffler et al., 2006). Similar trends are observed in the Kalahari Basin. In contrast, high CIA and CIW values in the Moatize and Matinde formations suggest distinct palaeoclimatic conditions in the MMSB during the Mid to Late Permian, relative to the Main Karoo and Kalahari basins. These differences likely reflect the influence of a paleotopographic barrier that may have isolated the MMSB and preserved local climatic conditions. Palaeogeographic reconstructions indicate that a mountain chain, the Cargonian Highlands, lay between the MKB and the Karoo rift basins to the north (e.g., Scheffler et al., 2006). This barrier may have favoured warm and humid conditions in the Karoo rift basins and in the MMSB, where thick coal deposits accumulated during the same interval.

REFERENCES

- Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. (1995): The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2919-2940. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00185-9.
- Fernandes, P., Jorge, R.C.G.S., Albardeiro, L., Chew, D., Drakou, F., Pereira, Z., Marques, J. (2024): Detrital zircon U-Pb geochronology of the Moatize and N'Condédzi coalfields, Zambezi Karoo Basin of Mozambique: implications for provenance, sediment dispersal and basin evolution. *J. Afr. Earth Sci.*, **220**, 105458, DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2024.105458.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, **299**, 715-717. DOI: 10.1038/299715a0.
- Scheffler, K., Hoernes, S., Schwark, L. (2003): Global changes during Carboniferous-Permian glaciation of Gondwana: Linking polar and equatorial climate evolution by geochemical proxies. *Geology*, **31**, 605-608, DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0605:GCDCGO>2.0.CO;2.

Relaciones texturales y genéticas entre casiterita y fases de Ti-Nb-Ta en pegmatitas del distrito Morille-Martinamor (Salamanca)

Héctor Sanz García (1), Daniel Bermejo (1*), Lorena Ortega (1), Elena Crespo (1)

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

* Corresponding author: dabermej@ucm.es

Palabras Clave: Pegmatita, Ti-Nb-Ta, Casiterita. **Key Words:** Pegmatite, Ti-Nb-Ta, Cassiterite.

INTRODUCCIÓN

En el marco geopolítico actual, los metales críticos juegan un papel fundamental, al ser insustituibles en tecnologías clave para los objetivos de transición energética de la Unión Europea, aspirando a lograr una economía neutra en carbono para 2050. En este punto, los depósitos de Sn-W, históricamente significativos en la minería del NW de España, suelen ir acompañados de otros metales como niobio (Nb), tántalo (Ta) o titanio (Ti), también considerados críticos.

Este estudio se centra en las mineralizaciones pegmatíticas de Sn de dos antiguas explotaciones mineras (mina Arroyo del Prado y mina Mimosa) en el distrito minero de Morille-Martinamor (Salamanca), donde los depósitos de Sn tienen comúnmente asociada una mineralización de Ti-Nb-Ta (Bermejo et al., 2023). El objetivo principal de este trabajo ha sido caracterizar textural y químicamente esta mineralización. De este modo se ha podido establecer la relación temporal y genética con las pegmatitas y también con la mineralización de casiterita.

RESULTADOS

Características de las Pegmatitas Mineralizadas

La pegmatita de Mimosa (MIM-CST) se ha descrito como una roca inequigranular seriada subidiomorfa con tamaños cristalinicos que oscilan entre el grano fino (<1 mm) y medio (1-5 mm). Los minerales principales son cuarzo, albita y moscovita. Como mineral accesorio aparece casiterita, principalmente en forma de cristales diseminados (Fig. 1a).

La pegmatita de Arroyo del Prado (AP-CST-1) se define también como una roca inequigranular seriada subidiomorfa con granos de tamaño medio (1-5mm) a grueso (5-30 mm). El mineral principal que conforma la muestra es berilo, con cuarzo, feldespato potásico y moscovita en menor proporción (Fig. 1b). El feldespato generalmente se encuentra alterado parcial o totalmente a sericita y/o albita, en ocasiones también en contacto con cristales de moscovita. Casiterita y turmalina aparecen siempre asociadas como minerales accesorios.

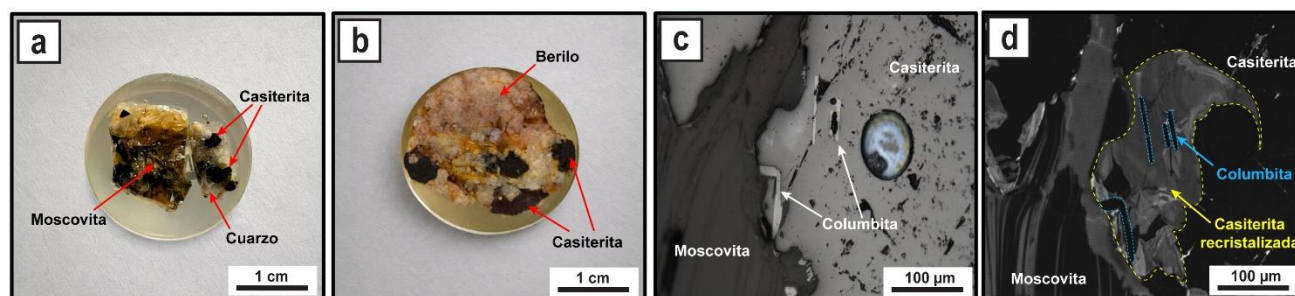


Fig 1. a-b) Probetas de las pegmatitas (a) Mimosa (MIM) (b) Arroyo del Prado (AP-CST-1). c-d) Imágenes luz reflejada (c) y catodoluminiscencia (d) de la casiterita de la pegmatita de Mimosa. En ellas se observa como la columbita se concentra en las zonas recrystalizadas.

Casiterita y Relación con las Fases de Ti-Nb-Ta

En ambas muestras, los cristales de casiterita presentan inclusiones minerales de rutilo, columbita-tantalita e ilmenita, generalmente con formas alotriomorfas, pudiendo encontrar en ocasiones algunos cristales idiomorfos-subidiomorfos (e.g., Fig. 1c). En la pegmatita de Mimosa, los cristales de casiterita presentan principalmente inclusiones de columbita, de tamaño generalmente inferior a las 10-20 μ m. Estas inclusiones tienen contenidos de Nb₂O₅ superiores al 58% peso, mientras que la concentración de Ta₂O₅ varía entre 17% y 32% peso. Por otro lado, en las casiteritas de la pegmatita de Arroyo del Prado la mayoría de las inclusiones son de rutilo, oscilando entre 10-20 μ m, donde el TiO₂ alcanza valores de hasta el 84% peso y la presencia de Nb₂O₅ es significativa, con valores entre 10% y 27% peso, y en menor proporción, cristales de columbita de entre 3-5 μ m. En estos cristales de columbita de Arroyo del Prado el Nb₂O₅ alcanza hasta un 75% peso, y el Ta₂O₅ varía entre 0,5% y 3% peso.

En ambas pegmatitas se observan dos generaciones de casiterita. La casiterita primaria tiene baja respuesta a la cátodoluminiscencia (Fig. 1d), y está caracterizada por la presencia de zonados oscilantes complejos. Cortando a estos zonados, se identifican zonas de casiterita recristalizada con una mayor respuesta a la cátodoluminiscencia a favor de huecos, bordes de grano y fracturas (Fig. 1d). En estas zonas es donde se concentran todas las inclusiones minerales anteriormente descritas.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las pegmatitas estudiadas (MIM-CST y AP-CST-1), a pesar de sus diferencias petrológicas, presentan una mineralización de Sn-Ti-Nb-Ta muy similar. La casiterita se encuentra diseminada sin un patrón aparente en las pegmatitas, mientras que las fases de Ti-Nb-Ta (rutilo y columbita) se encuentran asociadas espacialmente a las zonas de casiterita recristalizada, lo que sugiere que son singenéticas con esta segunda etapa de casiterita. Estas zonas recristalizadas y mineralizadas se relacionan con etapas tardías de fracturación, disolución y recristalización que sufrió la casiterita, posiblemente relacionadas con una circulación de fluidos hidrotermales enriquecidos en Ti-Nb-Ta. Estos fluidos hidrotermales, tardíos respecto a la mineralización de casiterita primaria, podrían haber sido exsultos durante las últimas etapas evolutivas de las pegmatitas y haber reemplazado la mineralización temprana. Este metasomatismo selectivo también estaría registrado en los feldespatos potásicos de ambas pegmatitas, que han sido parcial o totalmente reemplazados por sericita o albita+moscovita, proceso típico y muy documentado en este tipo de ambientes al alcanzar la transición magmático-hidrotermal (e.g., Shaw et al., 2022). Sin embargo, no se puede descartar que estos fluidos hidrotermales provengan de una fuente externa y hayan alterado la pegmatita y producido la mineralización de Ti-Nb-Ta una vez abierto el sistema.

Químicamente, se observan diferencias notables entre las mineralizaciones de columbita de ambas minas. En Mimosa, las fases de columbita tienen mayores concentraciones de Ta₂O₅ (hasta un 32% peso) en comparación con la columbita de las mineralizaciones de Arroyo del Prado. En Arroyo del Prado, los cristales de columbita presentan mayores concentraciones de Nb₂O₅ (hasta un 75% peso) y menor contenido de Ta₂O₅ (<3% peso) respecto a Mimosa.

REFERENCIAS

- Bermejo López, D., Ortega Menor, L., Castiñeiras García, P., Crespo Feo, M.E., Barrios Sánchez, S., Gómez Barreiro, J. (2023): Variación composicional de las fases de Ti-Nb-Ta en los distintos niveles estructurales del domo de Martinamor (Salamanca). *Macla*, **27**, 15-16.
- Shaw, R.A., Goodenough, K.M., Deady, E., Nex, P., Ruzvidzo, B., Rushton, J.C., Mounteney, I. (2022): The magmatic-hydrothermal transition in lithium pegmatites: petrographic and geochemical characteristics of pegmatites from the Kamativi Area, Zimbabwe. *Can. Mineral.*, **60** (6), 957-987.

Monacitas en bauxitas kársticas

Àngel Tisora (1*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Diego Domínguez-Carretero (1), Oriol Vilanova-Pagès (1), Lisard Torró (2), Thomas Aiglsperger (3), Xavier Llovet (4), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Grup MinResET, Mineral Resources for the Energy Transition, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Espanya)

(2) Geological Engineering Program, Faculty of Sciences and Engineering, Pontifical Catholic University of Peru, 15088, Lima (Perú)

(3) Department of Civil Engineering and Natural Resources, Division of Geosciences and Environmental Engineering, Luleå University of Technology, 97187, Luleå (Suecia)

(4) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Espanya)

* corresponding author: atisora1506@ub.edu

Palabras Clave: Monacita, Bauxitas kársticas, República Dominicana, Península Ibérica, ETR. **Keywords:** Monazite, Karst bauxites, Dominican Republic, Iberian Peninsula, REY.

INTRODUCCIÓN

Los elementos de tierras raras e itrio (REY) se consideran materias primas críticas debido a su creciente demanda en aplicaciones de alta tecnología y energía verde, combinada con una oferta altamente concentrada y su centralidad en la denominada nueva geopolítica de los recursos minerales (IEA, 2026). Entre los tipos de depósitos no convencionales explorados como fuentes alternativas de REY, las bauxitas kársticas han atraído una atención creciente porque pueden albergar contenidos notables de REY, que en algunas regiones pueden superar las 1500 ppm (Radusinović et al., 2017; Villanova-de-Benavent et al., 2023 y referencias incluidas en estos trabajos). En estos depósitos, las REY se distribuyen entre una variedad de fases mineralógicas, incluyendo oxihidróxidos de aluminio (Domínguez-Carretero et al., 2026), fosfatos detríticos, y fosfatos y carbonatos autigénicos (Villanova-de-Benavent et al., 2023). Entre todas las fases fosfatadas identificadas en las bauxitas kársticas a nivel mundial, la monacita [(Ce,La,Nd)PO₄] representa la fase mineral de REY más abundante (Villanova-de-Benavent et al., 2023). En esta contribución, presentamos nuevos datos texturales y composicionales (obtenidos mediante microsonda electrónica) de monacitas procedentes de bauxitas kársticas. Los resultados obtenidos son comparados con monacitas descritas en otros depósitos convencionales de REY, como son los asociados a carbonatitas y los sedimentarios de tipo placer.

Los granos de monacita estudiados provienen de depósitos de bauxita kárstica localizados en la Sierra de Bahoruco (SO de la República Dominicana) y en el este de la Península Ibérica. En la Sierra de Bahoruco, las bauxitas se presentan mayoritariamente como cuerpos discontinuos que rellenan depresiones kársticas dentro de unidades carbonatadas del Eoceno-Oligoceno. Por otro lado, las bauxitas kársticas del E de la Península Ibérica, concretamente pertenecientes a la Zona Subbética, la Zona de Enlace, las Sierras Marginales y las Cadenas Costaneras Catalanas, se alojan dentro de sucesiones carbonatadas Mesozoicas (p.e., Reinhardt et al., 2018 y referencias incluidas en este trabajo). Ambas regiones, a pesar de su distinta edad y contexto paleogeográfico de formación, contienen numerosas monacitas con diferencias texturales y composicionales. Es esencial comprender su composición para evaluar el potencial de las bauxitas kársticas como menas de REY y para orientar las estrategias de procesamiento metalúrgico adecuadas. La identificación de monacitas se ha llevado a cabo tanto en granos encontrados en láminas delgadas como en concentrados de minerales densos obtenidos mediante hidroseparación (<https://www.hslab-barcelona.com/>).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los granos de monacita de los depósitos estudiados se presentan mayoritariamente como cristales euhedrales a subhedrales (10–75 µm), con contornos frecuentemente fracturados y superficies con marcas de abrasión, lo que sugiere un origen detrítico y cierto grado de transporte (Fig. 1A). Estos granos relicícos de monacita, en algunas ocasiones, aparecen asociados a granos de circón. Sin embargo, en ambas regiones estudiadas, también se han identificado granos irregulares y agregados, por debajo de 20 µm (Fig. 1B), con texturas análogas a las monacitas autigénicas descritas en Radusinović et al. (2017), formadas durante el proceso de bauxitización.

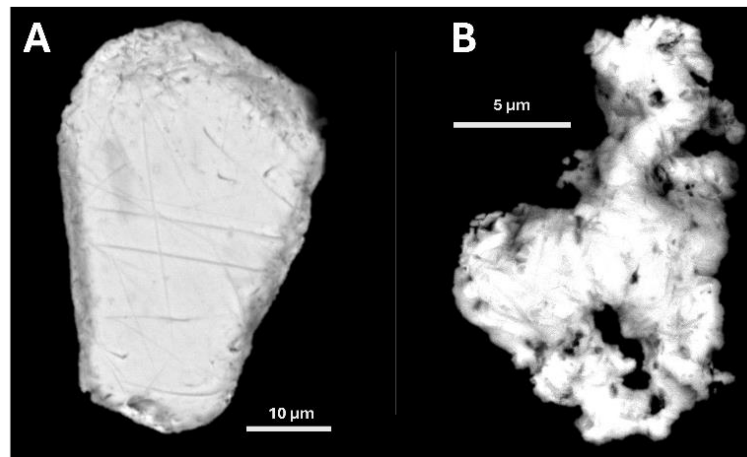


Fig 1. Imágenes obtenidas con BSE de granos de monacitas de la Sierra de Bahoruco. A) detrítica B) autígena.

Desde el punto de vista geoquímico, la mayoría de las monacitas relícticas se agrupan dentro del dominio de la monacita-(Ce), aunque las muestras de la Península Ibérica muestran una mayor dispersión composicional y un enriquecimiento relativo en Nd (mediana de 0,172 apfu), a diferencia de las de la República Dominicana (0,143 apfu). Por lo que respecta al torio, todos los depósitos estudiados presentan contenidos variables de ThO₂, con valores medianos de 1,67 % en peso en el caso de las monacitas ibéricas, y de 4,41 % en peso en el caso de las dominicanas. En comparación con otros tipos de depósitos, las monacitas descritas en carbonatitas contienen valores pobres de ThO₂ (<1 % en peso; Zi et al, 2024), mientras que las descritas como detríticas en depósitos tipo placer presentan valores promedio de 6,8 % en peso. En las bauxitas estudiadas, las monacitas son el principal portador de Th en el sistema, con contenidos medianos de roca total de 32 ppm de Th en la Península Ibérica y 28 ppm en República Dominicana. Esto conlleva a que un buen control de la distribución de este elemento en depósitos bauxíticos mediante espectroscopía de rayos gamma, podría ser de utilidad para localizar zonas con mayor concentración de monacitas.

CONSIDERACIONES FINALES

En las bauxitas kársticas estudiadas, las monacitas representan una de las fases principales portadoras de tierras raras ligeras (Ce, La, Nd) y pueden tener texturas indicativas de un origen detrítico, o de una formación in situ durante el proceso de bauxitización. En ambas regiones, las zonas prospectivamente más ricas en monacitas podrían ser halladas mediante espectroscopía de rayos gamma, pues la monacita es la principal fase de Th en estas bauxitas.

REFERENCIAS

- Domínguez-Carretero, D., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Pujol-Solà, N., Llovet, X., Bover-Arnal, T., Tisora, À., Domènech, C., Ramírez, A., Rodríguez, J., Dold, B., Proenza, J.A. (2026): The hyper-enriched rare earth elements karst bauxites of the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic. *Econ. Geol.*, en prensa, DOI: 10.5382/econgeo.5214.
- IEA (2026): Rare Earth Elements, Pathways to secure and diversified supply chains. Paris, 1-104.
- Radusinović, S., Jelenković, R., Pačevski, A., Simić, V., Božović, D., Holclajtner-Antunović, I., Životić, D. (2017): Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro). *Ore Geol. Rev.*, **80**, 406-428.
- Reinhardt, N., Proenza, J.A., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Torró, L., Salas, R., Dziggel, A. (2018): Geochemistry and mineralogy of rare earth elements (REE) in bauxitic ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals*, **8**, 562.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., Domènech, C., Domínguez-Carretero, D., Llovet, X., Suñer, P., Ramírez, A., Rodríguez, J. (2023): REE ultra-rich karst bauxite deposits in the Pedernales Peninsula, Dominican Republic: Mineralogy of REE phosphates and carbonates. *Ore Geol. Rev.*, **157**, 105422.
- Zi, J.W., Muhling, J.R., Rasmussen, B. (2024): Geochemistry of low-temperature (< 350° C) metamorphic and hydrothermal monazite. *Earth-Sci. Rev.*, **249**, 104668.

Estudio preliminar de las costras ferromanganesianas del relleno pelágico de diques neptúnicos de la Unidad de Montecorto

Sky Vías-Varela (1*), Antonio Checa González (2), Agustín Martín Algarra (2)

(1) CN Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC). La Calera, 1. 28760 Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: s.vias@igme.es

Palabras Clave: Estromatolitos, Hardgrounds, Condiciones paleoclimáticas, Diques neptúnicos. **Key Words:** Stromatolites, Hardgrounds, Palaeoclimatic conditions, Neptunian dykes.

INTRODUCCIÓN

Las costras de Fe-Mn se han clasificado en hidrogenéticas, diagenéticas o hidrotermales (Scopelitti y Russo, 2021). Aparecen con frecuencia en sedimentos pelágicos condensados del Mesozoico de la Cordillera Bética. Frecuentemente se forman por precipitación biomedida por microbios al inicio de ciclos transgresivos sucesivos al desarrollo de discontinuidades estratigráficas (Martín-Algarra y Vera, 1994). En tales contextos, la presencia de biofilms promueve la adsorción y oxidación de iones metálicos que favorecen la precipitación de fases amorfas precursoras de la nucleación de minerales autigénicos (Reolid, 2011). Como resultado, en superficies y cavidades de disolución, bioturbación u omisión aparecen costras de acreción microbiana, cuya composición es sobre todo ferromanganesiana en el Jurásico y fosfática en el Cretácico.

CONTEXTO GEOLÓGICO

La Unidad de Montecorto (Bourgeois, 1978) se sitúa en las Zonas Externas Béticas, cerca del límite Penibético-Subbético. Reposa tectónicamente sobre Triásico yesífero brechificado de un Complejo Caótico Subbético que aflora al O, está parcialmente incluida en arcillas escamosas del Complejo del Campo de Gibraltar que afloran al S, y es recubierta por el E, en discordancia, por conglomerados burdigalienses, con bloques gigantes de calizas jurásicas (Formación del Malaver). Su serie está formada por alternancias de areniscas finas a medias y lutitas de color rojo vinoso, bien estratificadas, laminaciones cruzadas y bolsadas y diques de rocas subvolcánicas básicas alteradas (ofitas o doleritas), de edad Permo-Triásica, en las que se emplazan diques neptúnicos rellenos de brechas de matriz carbonatada y calizas condensadas de colores rosados, crema, grisáceos o amarillentos, ricas en ammonites y con costras laminadas de óxidos de Fe-Mn. La serie culmina con calcarenitas con nummulites del Eoceno inferior-medio.

MATERIALES Y METODOS

Se analizaron 28 láminas delgadas Microscopio Óptico Petrográfico. De ellas se seleccionaron 5 para su estudio con Microscopía Electrónica de Barrido y con Espectroscopía Dispersión de Energía (SEM-EDS, Phenom XL).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las costras de Fe-Mn aparecen sobre bioclastos de conchas parcialmente pseudomorfizadas de ammonites y rostros de belemnites, confiriéndoles tonalidades ocres, verdosas y grisáceas, de brillo en ocasiones metálico. Las costras favorecen a menudo una muy buena preservación de la ornamentación original. Por otro lado, tanto en las paredes de muchos diques neptúnicos como en el relleno calizo es común la presencia de costras mineralizadas de hasta 0,5 mm de espesor. Estas delimitan láminas y paquetes estratificados entre superficies de discontinuidad sedimentaria que generaron fondos endurecidos, a veces irregulares (hardgrounds), revelando un periodo de aún menor tasa de sedimentación que la que detecta el propio análisis bioestratigráfico.

El estudio petrográfico muestra costras de morfología variada, con cierta ritmicidad, organizadas en lo que parece una secuencia de comunidades microbianas bajo condiciones de depósito variablemente recurrente formadas por:

1. Microperforaciones regulares previas de poca penetración y mayor recorrido lateral. Se observan principalmente en rostros de belemnites y ammonites (Fig. 1A).
2. Microestromatolitos laminados con alternancias algo ondulados de hasta 1 mm de espesor (Fig. 1B).
3. Depósitos dendríticos libres tipo Frutexites de tonalidades rojizas o grisáceas (Fig. 1C).
4. Microestromatolitos columnares de hasta 2 mm de espesor asociados a serpúlidos, Frutexites y, sobre todo, a agrupaciones de foraminíferos bentónicos encostrantes (Fig. 1D).

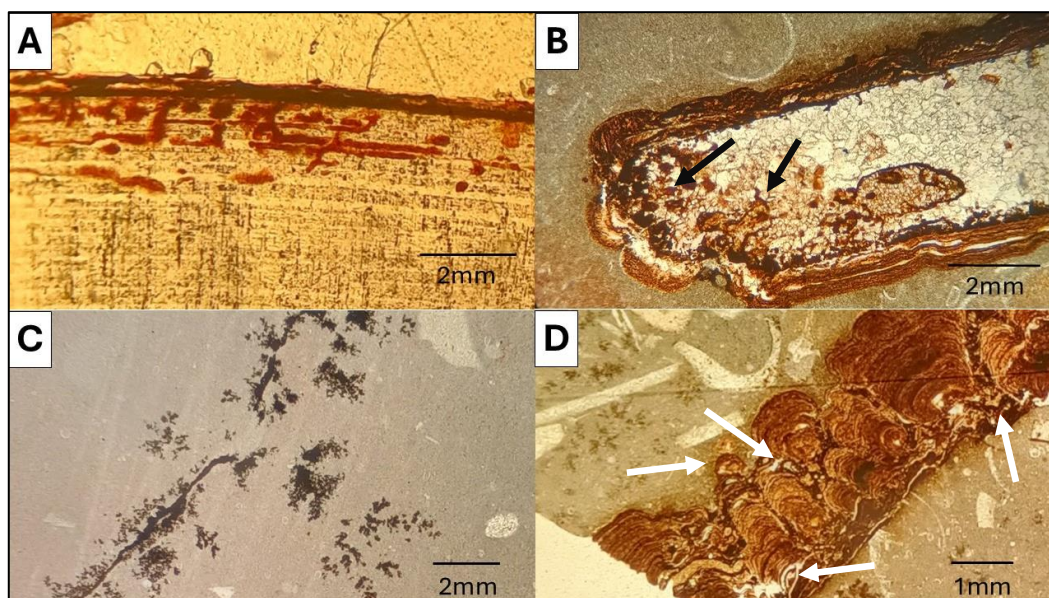


Fig 1. Diferentes estructuras de las costras ferromanganesianas vistas con microscopio petrográfico. A: Microperforaciones mineralizadas. B: Microestromatolitos laminados ligeramente ondulados sobre un bioclasto corroído, con miniendoestromatolitos creciendo hacia dentro de una perforación (flecha). C: Depósitos dendríticos tipo Frutexites, D: Microestromatolitos columnares con foraminíferos bentónicos (flechas).

Algunos microestromatolitos pueden calificarse de endoestromatolitos, pues forman acreciones libres en cavidades primarias (fragmoconos de ammonites) o secundarias (microperforaciones) y revelan un origen de las costras hidrogenético. Las estructuras arborescentes de tipo Frutexites parecen ser de origen diagenético pues crecen dentro del sedimento ya depositado. Sin embargo, es necesario realizar un estudio mineralógico y de elementos traza para poder descartar un origen hidrotermal. De hecho, la presencia de actividad hidrotermal está constatada por la presencia de rocas volcánicas/subvolcánicas y de yacimientos de cobre, plata, plomo y antimonio explotados durante la Prehistoria Reciente en la Unidad de Montecorto (Lozano et al., 2010). Al menos es posible afirmar que la actividad hidrotermal pudo inyectar aguas enriquecidas en Fe-Mn y otros elementos, lo que favoreció la precipitación de costras, como se ha reportado en facies similares, tipo Ammonitico Rosso (Scopelliti y Russo, 2021).

REFERENCIAS

- Bourgeois, J. (1978): La transversale de Ronda (Cordillères bétiques, Espagne): données géologique pour un modèle d'évolution de l'arc de Gibraltar. *Annales scientifiques de l'Université de Besançon. Géologie*, **30**, 1-445.
- Lozano, J. A., Morgado, A., Martín-Algarra, A., Aguayo, P., Moreno, F., García, D., Terroba, J. (2010): La explotación prehistórica e histórica de la montaña de Malaver (Ronda, España): Un patrimonio minero singular. In "Patrimonio Geológico y Minero. Una apuesta por el desarrollo local sostenible", E. Romero Macías, ed. XI Cong. Inter. Patr. Geo. Min. *Collectanea*, **152**, 431-442. Universidad de Huelva.
- Martín-Algarra, A., Vera, J.A. (1994): Mesozoic pelagic phosphate stromatolites from the Penibetic (Betic Cordillera Southern Spain). *Phanerozoic Stromatolites II*. Kluwer Academic Publishers, 345-391.
- Reolid, M. (2011): Palaeoenvironmental contexts for microbial communities from Fe-Mn crusts of Middle-Upper Jurassic hardgrounds (Betic-Rifian Cordillera). *Rev. Esp. Paleontol.*, **26**, 133-160.
- Scopelliti, G., Russo, V. (2021): Petrographic and geochemical characterization of the Middle-Upper Jurassic Fe-Mn crusts and mineralizations from Monte Inici (north-western Sicily): genetic implications. *Int. J. Earth. Sci.*, **110**(2), 559-582.

Mineralizaciones de tierras raras en las bauxitas kársticas de Cejo de la Grieta (Murcia)

Cristina Villanova-de-Benavent (1,2*), Àngel Tisora (1,2), Diego Domínguez-Carretero (1,2), Telm Bover Arnal (2,3), Oriol Vilanova (2), Idael F. Blanco-Quintero (4), David Benavente (4), Xavier Llovet (1,5), Joaquín A. Proenza (1,2)

(1) Grup MinResET, Mineral Resources for the Energy Transition, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (España)

(2) Dept. Mineralogía, Petrología i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (España)

(3) Institut de Recerca GEOMODELS, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (España)

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, 03080 Alicante (España)

(5) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona (España)

* corresponding author: cvillanovadb@ub.edu

Palabras Clave: Metales críticos, Fosfatos, Carbonatos, Böhmita, Península Ibérica. **Keywords:** Critical metals, Phosphates, Carbonates, Böhmite, Iberian Peninsula.

INTRODUCCIÓN

Las bauxitas kársticas son, desde hace unos años, un objetivo emergente de estudio por su potencial como fuentes complementarias de algunas materias primas críticas o estratégicas para la transición energética y digital, como los elementos de las tierras raras (incluyendo el itrio), el galio, el escandio y el litio. La región del Mediterráneo alberga numerosos depósitos de bauxitas kársticas (p.ej., Bárdossy, 1982; Mondillo et al., 2021). En la Península Ibérica, se conocen varios dominios con bauxitas kársticas, entre los cuales (de este a oeste): i) las Sierras Marginales del pre-Pirineo catalán, ii) las Cadenas Costeras Catalanas, iii) el Cordillera Ibérica, iv) la zona de enlace entre éstas dos últimas, y la v) la Cordillera Bética (p.ej., Ordóñez et al., 1990; Molina et al., 1991; Yuste et al., 2015). En la Cordillera Bética, concretamente en el dominio Subbético de la Zona Externa, se encuentra el depósito de Cejo de la Grieta (Zarzadilla de Totana, Murcia). En Cejo de la Grieta, las bauxitas y brechas bauxíticas se encuentran en forma de relleno de cavidades, fisuras y fracturas en las calizas y dolomías marinas de la Fm. Gavilán (Jurásico medio), a las que se superponen los carbonatos pelágicos que conforman las calizas nodulares de la Fm. Ammonitico Rosso (Oxfordiense-Titoniense). El objetivo de esta contribución es la caracterización geoquímica y mineralógica (FUS-ICP/ICP-OES, DRX, SEM, EMP) de las bauxitas kársticas de Cejo de la Grieta, con especial énfasis en la identificación de las fases portadoras de REY.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras estudiadas se clasifican como bauxitas *sensu stricto* y bauxitas ricas en Fe, menas de Fe bauxíticas y bauxitas arcillosas. Son bauxitas consolidadas, dominadas por matrices pelitomórficas y microgranulares (principalmente, con granos redondeados submilimétricos a milimétricos, pero también clastos de bauxitas previas, ooides y pisoides, distribuidos de forma heterogénea), a las que se superponen unas texturas fluidales-coloformes que indican retrabajamiento de la bauxita (*sensu* Bárdossy, 1982). La mineralogía principal se compone, por orden de abundancia, de oxihidróxidos de Al (böhmita y gibbsita), caolinita, hematites, goethita, anatasa, rutilo, cuarzo y calcita.

Los contenidos en REY oscilan entre 161 y 678 ppm (comparables a la mayoría de bauxitas mediterráneas), entre los cuales las ligeras (98-504 ppm La-Nd) son más abundantes que las medianas (9-56 ppm Sm-Gd) y las pesadas (18-48 ppm Tb-Lu), y los contenidos en Y varían entre 37 y 70 ppm. Cabe destacar que las más ricas en REY son las bauxitas *sensu stricto* y las bauxitas ricas en Fe. El estudio mediante microscopía electrónica de barrido de láminas delgadas pulidas y concentrados de hidroseparación (hslab-barcelona.com) ha permitido identificar monacita (la más abundante, rica en tierras raras ligeras), xenotima-(Y) y carbonatos de REY (Fig. 1). Algunos granos de fosfatos son subhedrales a anhedrales, comúnmente miden hasta 50 µm, y tienen fracturas y/o bordes redondeados, por lo que se interpretan como relícticos. Otros granos de fosfatos y todos los de carbonatos, también de grano fino, son anhedrales y porosos, a veces en forma de agregados radiales (similares a los publicados en Domínguez-Carretero

et al., 2026; y referencias incluidas), a veces intercrecidos con oxihidróxidos de Al, que indicarían neoformación en el ambiente bauxítico. Finalmente, los análisis de microsonda electrónica muestran que los oxihidróxidos de Al contienen hasta 603 ppm Ce, 272 ppm La y hasta 337 ppm Y, lo más probable, en forma de cationes adsorbidos (Domínguez-Carretero et al., 2026; y referencias incluidas).

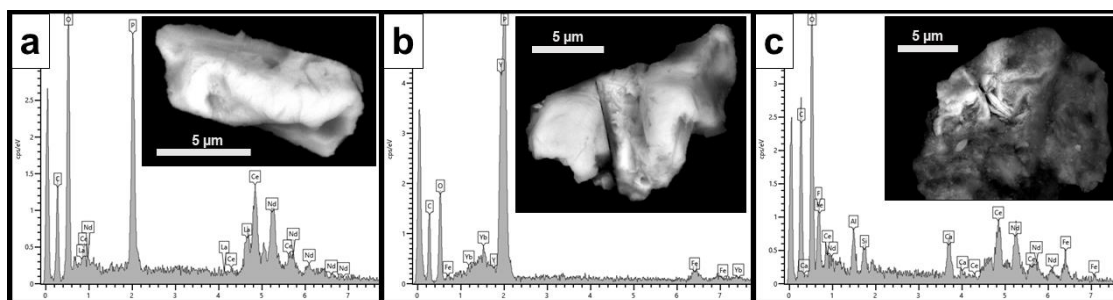


Fig 1. Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y espectros de dispersión de energías (EDS) de granos de minerales de REY de las bauxitas kársticas de Cejo de la Grieta: a) monacita-(Ce,Nd,La), b) xenotima-(Y), y c) carbonato de Ca, Ce y Nd.

Finalmente, la geoquímica de elementos inmóviles (Ti, Y, Zr, Hf) en la roca total muestra una signatura parecida a la del vulcanismo máfico emplazado en la Zona Externa en el Triásico-Jurásico medio (p.ej., Díaz-Alvarado et al., 2021), contemporáneo a la karstificación de la Fm. Gavilán, y sería coherente con las interpretaciones de Vera et al. (1987), que señalaban una contribución a la fuente del material bauxitizado de Cejo de la Grieta de cenizas u otro material volcánico.

REFLEXIONES FINALES

La gran variabilidad de minerales portadores de REY en las bauxitas kársticas de la región mediterránea, como los depósitos de Cejo de la Grieta, demuestran que es fundamental conocer la expresión mineralógica de estos metales críticos para establecer los recursos, los procesos de extracción de dichos metales y, en definitiva, la viabilidad de los proyectos de exploración y explotación sostenibles en ambientes bauxíticos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo “Sustainable Mining of REE in Europe” (SuMREE, EU Horizon 2020, PCI2024-153518), y el proyecto español PID2023-147788OB-I00 (MINERBALA).

REFERENCIAS

- Bárdossy, G. (1982): Karst bauxites. *Developments in Economic Geology*, 1st ed., Elsevier, **14**, 441 p.
- Díaz-Alvarado, J., Pedrera, A., Azor, A., García-Senz, J., Díaz de Neira, J.A., Rodríguez-Fernández, L.R. (2021): Submarine basaltic magmatism in the Subbetic Basin (Southern Spain): Insights into melt-weakening processes during Mesozoic continental rifting. *Lithosphere*, **2021**(1), 5505884.
- Domínguez-Carretero, D., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Pujol-Solà, N., Llovet, X., Bover-Arnal, T., Tisora, À., Domènech, C., Ramírez, A., Rodríguez, J., Dold, B., Proenza, J.A. (2026): The hyper-enriched rare earth elements karst bauxites of the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic. *Econ. Geol.*, in press. DOI: 10.5382/econgeo.5214.
- Molina, J.M., Ruiz-Ortiz, P.A., Vera, J.A. (1991): Jurassic karst bauxites in the Subbetic. Betic Cordillera, Southern Spain. *Acta Geol. Hung.*, **34**, 163–178.
- Mondillo, N., Herrington, R., Boni, M. (2021): Bauxites. *Encyclopedia of Geology*, 2nd ed., Elsevier, 694–708.
- Ordóñez, S., Fort, R., Bustillo, M. (1990): Estudio de las tierras raras en las bauxitas kársticas del Noroeste de la Península Ibérica. *Estud. Geol.*, **46**(5-6), 373–384.
- Vera, J.A., Molina, J.M., Molina-Díaz, A., Ruiz-Ortiz, P.A. (1987): Bauxitas kársticas jurásicas en la zona subbética (Zaradilla de Totana, prov. de Murcia, sureste de España): Interpretación paleogeográfica. *Acta Geol. Hisp.*, **21**, 351–360.
- Yuste, A., Bauluz, B., Mayayo, M.J. (2015): Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): Climatic influence and superimposed processes: Lower Cretaceous Karst Bauxites. *Geol. J.*, **50**, 839–857.

Modificadores de la cristalización de sales en medios porosos contaminados con sales dobles

Blanca Zorzalejos Vicens (1*), Miguel Gómez Heras (1), Encarnación Ruiz-Agudo (2)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

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

* corresponding author: blanca.zorzalejos@uam.es

Palabras Clave: Bloedita, Modificadores, Patrimonio construido. **Key Words:** Bloedite, Modifiers, Built heritage.

INTRODUCCIÓN

El daño ocasionado por la cristalización de sales en el interior de los materiales es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que se conoce y una de las principales causas de degradación del patrimonio construido. A pesar de que las sales dobles son comúnmente halladas tanto en la naturaleza como en el patrimonio construido, los mecanismos por los que cristalizan y el daño que genera no ha sido estudiado en profundidad. Tampoco se ha determinado el tipo de tratamiento más adecuado desde el ámbito de la conservación y la restauración del patrimonio. En las últimas décadas, el estudio de los modificadores de la cristalización de las sales está siendo cada vez más abordado desde distintas perspectivas precisamente para esta aplicación y los resultados iniciales de distintos estudios realizados parecen ser positivos (Lubelli y van Hees, 2007; Granneman et al., 2019; Martínez-Martínez et al., 2021).

La bloedita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es una sal doble de sulfato sódico (Na_2SO_4) y sulfato magnésico (MgSO_4), cuyo comportamiento, en términos de solubilidad y cristalización, es más complejo que el de sus sales individuales constituyentes. De acuerdo con Lindström et al. (2015), se trata de una sal doble de solubilidad incongruente que, a temperatura ambiente, forma otras varias fases metaestables que aumentan la complejidad del estudio de su mecanismo de cristalización y el daño a materiales porosos asociado. En nuestro caso, se recurrió a esta sal doble y a tres modificadores distintos: ácido aminotris-metilenfosfónico (ATMP), el cual ha presentado resultados prometedores en investigaciones previas (Ruiz-Agudo, 2007; Zorzalejos Vicens, 2025); poliacrilato sódico (PA) y ácido cítrico (AC), ambos compuestos orgánicos muy empleados en sectores industriales, pero menos investigados en relación con la conservación de patrimonio (Bracciale et al., 2020, Ruiz-Agudo et al., 2024)

Por lo general, los ensayos normalizados de alteración acelerada por cristalización de sales no tienen en cuenta a las sales dobles, por lo que, para la investigación actual, se recurrió al ensayo propuesto por Lindström et al. (2015), dividido en dos fases: una de humectación y otra de secado. Se complementó el ensayo mediante la caracterización de todos los materiales empleados mediante, por ejemplo, difracción de rayos X (DRX) o la medición de la velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio, se utilizaron probetas de caliza de Bateig (Alicante) y de cerámica preparadas a partir de arcillas de Jun (Granada), dado que ambos son dos de los materiales más empleados en el patrimonio histórico construido madrileño en el siglo XIX. Tal y como se ha señalado anteriormente, se tomó como referencia el ensayo propuesto por Lindström et al. (2015). Se prepararon previamente las probetas, sellándolas por sus cuatro caras laterales con Parafilm© antes de saturarlas por inmersión en las soluciones salinas empleadas en el estudio.

Estas soluciones fueron tres, equimolares y a distintas concentraciones cada una: (a) 0,578 mol/kg H_2O , (b) 1,162 mol/kg H_2O , y (c) 1,740 mol/kg H_2O . A su vez, cada una de ellas se preparó con dos concentraciones de cada uno de los aditivos seleccionados, 10^{-2}M (0,01M) y 10^{-3}M (0,001M). La primera fase del ensayo consistió, como se ha mencionado, en la saturación de las probetas por inmersión a 80°C para evitar la cristalización de sales simples y durante 24h, tras pesarlas para obtener su peso seco. Una vez finalizada la inmersión, se pesaron las probetas para obtener el peso saturado. De esta manera, se pudo estimar la carga de sales. El secado de las probetas, que duró una

semana, se realizó a esa misma temperatura, después de haber retirado el sellado de las caras laterales y haberlo mantenido únicamente en la cara sobre la que se apoyaron.

Al término de la semana de secado, se volvieron a pesar las probetas y se dio pie a la segunda fase del ensayo. Esta fue la de re-humectación, realizada con micropipeta, aportando 400µL de cada solución salina en las probetas correspondientes, tanto las soluciones control sin aditivos como con las soluciones con cada uno de los modificadores. Se decidió emplear las mismas soluciones de sales dobles para aproximarse más a las condiciones a las que se encontrarían los materiales expuestos. A continuación, se volvieron a introducir las probetas en la estufa durante una semana, reiniciándose el ciclo. Esta metodología de trabajo permitiría simular un entorno para las probetas más real, además de aportar información concreta sobre las especificidades de las sales dobles y el daño que ocasionan. El empleo de los modificadores de cristalización completa este marco, dado que su interacción con estas sales (y bajo estas condiciones) probablemente sea la más aproximada a aquella que se produciría en el exterior.

RESULTADOS

Los resultados preliminares del experimento mostraron diferencias notables entre el grupo de las probetas control comparado con los grupos con modificadores y, a su vez, entre ellos. Los resultados de las probetas con modificadores descritos a continuación se refieren únicamente a la primera concentración de los aditivos ($10^{-2}M$ (0,01M)).

Las probetas control se degradaron en los dos ciclos iniciales, sobre todo las calizas. Las principales alteraciones en estas últimas fueron erosión superficial, formación de ampollas y agrietamiento de esquinas. Estas dos últimas evolucionaron, ocasionando fracturación, disgregación y estallidos en aristas. En el caso de las probetas cerámicas, los daños observados fueron fundamentalmente fisuras y erosión superficial que no suponían un riesgo real para la probeta.

Por el contrario, las probetas con ATMP y AC mantuvieron un mejor estado de conservación en el mismo número de ciclos, presentando únicamente fisuración en algunas de las probetas. Las probetas calizas con PA sí presentaban daños más similares a las del grupo control, aunque más puntuales: esquinas estalladas, ampollas y erosión superficial. De nuevo, las cerámicas parecían conservarse mejor frente a la acción de la sal doble.

REFERENCIAS

- Bracciale, M.P., Sammut, S., Cassar, J., Santarelli, M.L., Marrocchi, A. (2020): Molecular Crystallization Inhibitors for Salt Damage Control in Porous Materials. An Overview. *Molecules*, **25** (8), 1873. DOI: 10.3390/molecules25081873.
- Granneman, S.J.C., Lubelli, B., Van Hees, R.P.J. (2019): Mitigating salt damage in building materials by the use of crystallization modifiers – a review and outlook. *J. Cult. Her.*, **40**, 183-194. DOI: 10.1016/j.culher.2019.05.004.
- Lindström, N., Heitmann, N., Linnow, K., Steiger, M. (2015): Crystallization behavior of NaNO₃–Na₂SO₄ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior. *Appl. Geochem.*, **63**, 116-132. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.07.007.
- Lubelli, B., Van Hees, R.P.J. (2007): Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials. *J. Cult. Her.*, **8** (3), 223-234. DOI: 10.1016/j.culher.2007.06.001.
- Martínez-Martínez, J., Torrero, E., Sanz, D., y Navarro, V. (2021): Salt crystallization dynamics in indoor environments: Stone weathering in the Muñoz Chapel of the Cathedral of Santa María (Cuenca, central Spain). *J. Cult. Her.*, **47**, 123-132. DOI: 10.1016/j.culher.2020.09.011.
- Ruiz-Agudo, E. (2007): Prevención del daño debido a la cristalización de sales en el patrimonio histórico construido mediante el uso de inhibidores de la cristalización. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 351 p.
- , Ibañez-Velasco, A., Ruiz Agudo, C., Bonilla-Correa, S., Elert, K., Rodríguez-Navarro, C. (2024): Damage of porous building stone by sodium carbonate crystallization and the effect of crystallization modifiers. *Constr. Build. Mater.*, **411**, 134591. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134591.
- Zarzalejos Vicens, B., Ruiz-Agudo, E., Bonilla-Correa, S. (2025): Inhibidores de cristalización salina en la conservación de madera y cerámica arqueológicas en las Salinas Espartinas (Ciempozuelos, Madrid). *Ge-conservación*, **28** (1), 175–187. DOI: 10.37558/gec.v28i1.1451.



Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

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

Organizadores y patrocinadores:

